LEÇONS SUR LA THEORIE GENERALE

DE L'ACTION CHIMIQUE

(Extrait de l'*Union Scientifique.*)



LEÇONS

SUR LA THÉORIE GÉNÉRALE DE

L'ACTION CHIMIQUE

Professées à l'École de Médecine

PAR

E. MAUMENÉ

Docteur ès-Sciences. — Lauréat de l'Institut,
Ancien Professeur à Reims,
Ancien Professeur à la Faculté catholique des Sciences de Lyon,
Membre de plusieurs Sociétés savantes.



AMIENS
ROUSSEAU-LEROY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR
18, Rue Saint-Fuscien, 18

1887

LEÇONS SUR LA THÉORIE GÉNÉRALE

DE L'ACTION CHIMIQUE (*)

1re LEÇON

SOMMAIRE. — Etat de la Chimie en 1864. — Impossibilité d'expliquer une action entière. — Théorie générale présentée dans ce but par M. Maumené (le 6 mars 1864).

BASES DE LA THÉORIE. — Tous les faits chimiques peuvent être compris dans deux conditions générales : *Action de* CONTACT ou *Action de* MÉLANGE.

Loi des actions de contact. Exemples : 1° Soufre et cuivre. 2° Acide sulfurique et cuivre. 3° Acide azotique et étain.

Mesdames, Messieurs,

Dans les premiers mois de 1864, la chimie ne possédait aucun moyen de fixer l'étendue réelle d'une action chimique *quelconque* et de connaître tous les produits de cette action. Aujourd'hui encore ce pitoyable état de la science est maintenu par l'opposition inqualifiable faite à la Théorie générale depuis 21 ans. Je veux essayer de vous amener à ne pas continuer une opposition si fâcheuse pour le progrès de la science : j'espère vous convaincre en vous offrant un bref exposé.

Pour vous bien faire saisir l'importance de la Théorie, je vous rappellerai brièvement le travail dont l'audition a jeté dans mon esprit la dernière impulsion nécessaire, et m'a tout à coup rempli

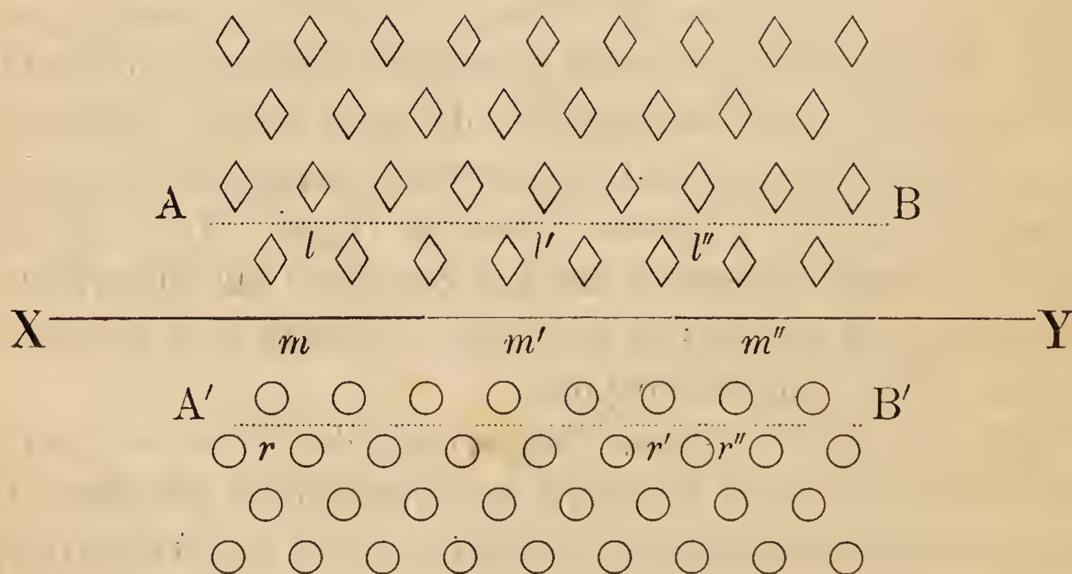
(*) Prononcées à la Société chimique et à l'École de médecine de Paris.

de la lumière dont les études chimiques étaient absolument privées.

Ce travail est celui du regretté Personne sur l'action de l'acide azotique avec le Phosphore, l'Arsenium et l'Antimoine (1). En nous indiquant les produits *principaux* de ces actions, notre laborieux confrère cita l'ammoniaque et donna la mesure des proportions de cet alcali, avec sa précision accoutumée. Je le vois, je l'entends encore, se demander, avec la gravité de l'homme affamé de *science* et désolé de l'évidente lacune, dont ni lui ni aucun autre n'osait songer à combler le vide : « Dans toutes ces actions, dit-il, on trouve de l'ammoniaque : POURQUOI ??… »

Le pourquoi, je l'ai trouvé le soir même et je l'ai publié quelques semaines plus tard ; ici, Mesdames et Messieurs, à cette même table, il y a vingt-un ans, jour pour jour, mes confrères de la société chimique ont bien entendu l'exposé de la Loi fondamentale des actions de contact, premier cas général des actions analogues à celle de l'acide azotique avec les corps dont Personne avait fait une bonne étude.

Lorsque l'acide azotique baigne un métalloïde comme le phosphore, ce dernier devient liquide, par la chaleur, et nous ne pouvons concevoir leur action sans le raisonnement, très simple, dont voici les termes :



(1) Journal de pharmacie.

Soit : XY la trace du plan de séparation ;

les corps ronds, au dessous de cette trace, des atômes de phosphore ;

les losanges, au dessus de la trace, des atômes d'acide azotique ;

Sans faire aucune hypothèse sur la forme vraie des atômes, sur la distance de leurs centres,... sur quoi que ce soit, considérons un point quelconque m de la trace, ce point est le siége de l'action chimique et il s'agit de définir la CAUSE de cette action.

D'abord elle n'est pas uniquement due à une force unique, ou spéciale, à l'*affinité*, comme on le dit encore. Il y a un grand nombre de forces qui tendent à agir au point m

la densité de chacun des deux corps,
la chaleur, suivant leur température, leur conductibilité, etc.
l'électricité, suivant leur état de tension, etc. etc.
le magnétisme, suivant des conditions analogues
la lumière, suivant la transparence, etc.
et enfin des causes encore inconnues.

Je ne parle pas d'affinité ; *elle n'existe pas.*

Mais je dois parler de la véritable puissance à laquelle on pourrait donner le nom de FORCE CHIMIQUE, peut être : c'est la puissance, absolument inconnue, qui donne aux atômes simples des poids invariables

H = 1	K = 39	etc. etc.
O = 8	Fe = 28	
S = 16	Ag = 108	

et rien de moins, mais rien de plus.

Toutes ces forces sont combinées et réduites à une seule, une *résultante* qui détermine l'action chimique.

Comment agit cette résultante ?

Ce n'est pas une force de translation, bien évidemment ; c'est une force d'*oscillation.*

Bien évidemment encore, l'oscillation ne peut être produite que dans le *sens vertical*, je n'ai pas à insister.

Enfin cette oscillation verticale a pour centre le point *m ;* elle s'étend à la même amplitude en dessus et en dessous de ce point.

Ce que nous voyons au point *m* a lieu, tout de même, en d'autres points m′, m″, etc. Par conséquent le mouvement dit *chimique*, s'étend rigoureusement à la même distance en dessus et en dessous de la surface de séparation. L'action dite chimique a *lieu entre deux couches infininiment minces et d'égale épaisseur.*

Telle est la Loi des Actions de contact — c'est-à-dire, celles dans lesquelles on ne voit jamais les deux corps disséminés l'un dans l'autre ou *mélangés.*

La loi peut être exprimée par une formule bien simple. Découpons les deux couches par un plan vertical conduit de manière à nous fournir, pour l'un des corps, exactement son poids d'atôme (ou son équivalent) E ; la couche de l'autre corps présentera un nombre *n* d'équivalents ou nE′ L'action a donc lieu entre les deux masses E et nE′ ou, ce qui saute aux yeux, entre des volumes

V volume de l'Equivalent du premier corps
nV′ n volumes du l'Equivalent de second

le nombre *n* d'équivalens du second corps, qui sont mis en présence chimique de *un* équivalent du premier est donc

$$\boxed{C} \qquad n = \frac{V}{V'}$$

puisque $V = nV'$

Il serait impossible de trouver une formule plus simple (1).

Examinons deux ou trois exemples :

1° Soufre et cuivre.

Tout le monde connaît l'éclatante expérience de cours de l'action de ces deux corps — je la rappelle brièvement :

Dans un ballon à long col on introduit :

1 partie de soufre supposons 100 gram.
1 de cuivre 100

(1) Nous avertirons toujours d'une action de contact par ce signe $\boxed{C}$ placé devant toute équation de ces actions.

Les 100 gr. de cuivre n'ont pas besoin de plus de 50 gr. de soufre pour former CuS nommé bisulfure. Il y a donc deux fois le soufre nécessaire, c'est-à-dire un grand excès.

Peu de personnes ont examiné le résultat avec l'attention dont il est extrêmement digne ; lorsque le mélange est chauffé au point de fondre le soufre, et même de l'épaissir, on voit tout à coup le cuivre s'embraser par une action dont la violence ne cesse pas, même en éloignant le vase du feu. Cette action qui devait donner du bisulfure donne du protosulfure Cu^2S; les *trois quarts du soufre* restent inutilisés et se dégagent (1).

Dans ces derniers temps l'action a été étudiée sans l'aide de la chaleur, par une pression extrêmement forte.

W. Spring a soumis un mélange de cuivre, en limure très fine, et de soufre en fleur, à une pression de 5 à 6000 atmosphères. Malgré le grand excès du soufre, il a obtenu du protosulfure et des globules de soufre. La condition est ici très simple.

La Théorie générale permettait de prévoir ce résultat si contraire à toutes les idées classiques. On a :

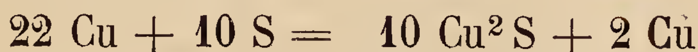
$$V \text{ du soufre} = \frac{16}{2} = 8$$

$$V' \text{ du cuivre} = \frac{32}{8.788} = 3.64$$

et la formule générale donne

$$\boxed{C} \qquad n = \frac{8}{3.64} = 2,2$$

c'est-à-dire que 2,2 équivalens de cuivre agissent avec 1 de soufre ; ou 22 avec 10



$$22\ Cu + 10\ S = 10\ Cu^2S + 2\ Cu$$

Il se forme donc du protosulfure, il reste même un peu de cuivre libre dans l'action *réelle* ou *normale* qu'on ne peut éviter même DANS UN EXCÈS DE SOUFRE, à une température même rouge — L'expérience n'est donc pas surprenante... pour nous.

(1) Le cuivre très divisé, par exemple celui de l'oxyde réduit par H peut occasionner une véritable explosion.

2° Cuivre et acide sulfurique.

Tous les livres, encore aujourd'hui, parlent de cette action, comme d'une chose bien connue, et donnent la formule générale :



$$Cu + 2\,SO^3.\,HO = CuO.\,SO^3 + SO^2 + 2\,HO \qquad (s)$$

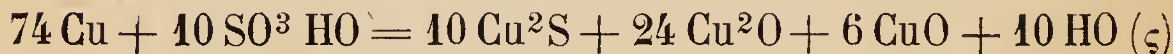
cette équation, bien loin de représenter l'action vraie des deux corps, ne peut être vérifiée sans employer beaucoup plus d'acide sulfurique. Si l'on met dans un ballon 1 équivalent de cuivre, soit 32 grammes, et 2 équivalens d'acide, soit 98 gr. au lieu de former 1 équivalent de sulfate qui est *blanc*, on obtient une masse noire dans laquelle on trouve du protosulfure et les deux oxydes de cuivre. Voici pourquoi :

On a V de l'acide $= \frac{49}{1.85} = 26.5$

V' du cuivre 3.64 comme tout à l'heure

et la formule générale donne

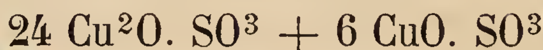
[C] $n = \frac{26.5}{3.64} = 7.42$ soit $\frac{74}{10}$



$$74\,Cu + 10\,SO^3\,HO = 10\,Cu^2S + 24\,Cu^2O + 6\,CuO + 10\,HO \qquad (\varsigma)$$

action qui peut-être vérifiée très nettement, en employant les quantités indiquées par cette équation.

Dans l'expérience, on devait employer d'après l'équation (s) 148 équiv. d'acide ou 138 en plus des 10 de notre équation (ς) ; on comprend que cet *excès* d'acide donne



$$24\,Cu^2O.\,SO^3 + 6\,CuO.\,SO^3$$

et laisse encore une masse de 108 $SO^3.HO$ disponibles ; cette masse énorme peut agir avec les 10 Cu^2S, mais très péniblement et on peut, comme je l'avais montré, *dix-huit ans avant ma Théorie*, recueillir ce protosulfure, et reconnaître l'éclatante vérité de cette indication.

Je n'insiste pas sur les actions consécutives, je me borne à faire observer qu'elles ne vont jamais, avec les quantités de l'équation classique, jusqu'à la vérification de cette équation.

Le cuivre ne fait pas exception parmi les métaux : *tous* nous donnent du sulfure ce qui est facile à constater pour le plomb.

Si l'on veut arriver à transformer les produits de l'action réelle en sulfate de cuivre, il faut une quantité d'acide, bien plus grande que celle de l'équation (s) et le sulfate que cette équation présente comme le produit unique est absolument *accidentel :* il se forme dans les actions secondaire, tertiaire, etc. — dont nous ne pouvons donner le détail en ce moment.

3° ARSENIUM ET ACIDE AZOTIQUE.

C'est l'une des actions étudiées par Personne.

Cet exemple sera le dernier ; il est de nature à faire toucher du doigt les preuves nombreuses de la vérité de notre Théorie.

D'abord en quel état d'hydratation devons nous prendre l'acide ? Tout le monde le sait bien ; il est loin d'être indifférent de prendre l'acide concentré ; soit $AzO^5.HO$ (nous verrons tout à l'heure ce que vaut cette formule) ou de l'acide étendu, par exemple de 1 partie d'eau ce qui correspond à

$$AzO^5HO = 63 \text{ gr.}$$
$$7HO = 63 \text{ — } \quad \text{ou en tout } AzO^5\ (HO)^8$$

et surtout additionné de 9 parties d'eau

$$AzO^5HO = 63 \qquad 63$$
$$9 \times 7HO = 63 \times 9 = \underline{567} \qquad \text{ou } AzO^5(HO)^{64}$$
$$630$$

ou encore de
l'acide *ordinaire* qui peut être à 4 HO, étendu de son poids d'eau

$$AzO^5(HO)^4 = 90$$
$$10HO = 90 \qquad \text{ou en tout } AzO^5(HO)^{14}$$

ce dernier peut être étudié sans actions trop violentes ; il donne des résultats parfaitement conformes à la Théorie. On a :

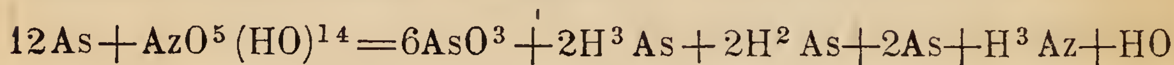
$$V \text{ de l'acide } = \frac{180}{1.134} = 158.7$$

$$V' \text{ de l'arsenium} = \frac{75}{5.74} = 13.0$$

La formule générale donne :

$$\boxed{C} \qquad n = \frac{158.7}{13} = 12.2$$

prenons 12, pour simplifier (ce que nous ne ferions pas dans une étude très précise, mais ce qui ne modifie pas sensiblement le résultat *chimique*) nous trouvons :



$$12As + AzO^5(HO)^{14} = 6AsO^3 + 2H^3As + 2H^2As + 2As + H^3Az + HO$$

action dont on vérifie tous les termes en employant

12 × 75=900 gr. d'arsenium		90
	ou	
45+126=180 gr. d'acide		18

et prenant toutes les précautions connues.

Même avec des proportions *quelconques* d'acide, Personne a obtenu l'acide AsO^3, contre toute attente classique : cet acide était protégé de l'oxydation par H^3As, H^2As, il est bien facile de le comprendre.

Ce qui frappe c'est, en outre, la formation nécessaire de l'ammoniaque.

Le calcul, appliqué au phosphore et à l'antimoine, montre que le phosphore donne plus d'ammoniaque que l'arsenium et que l'antimoine en fournit moins : Personne a reconnu ces trois faits et donné la preuve de la solidité de la Théorie.

Je n'offrirai pas d'autres exemples ; ceux-là suffisent en ce moment : mais il faut faire une remarque :

Ces actions de l'acide azotique présentent une complication dont aucun chimiste classique ne saurait tracer le tableau complet et exact. — Pour notre Théorie toute complication disparaît : il suffit de tenir compte de la composition de l'acide — et de la masse employée avec un poids donné du corps solide — pour calculer *a priori* la formation de AzO^4, AzO^3, AzO^2, AzO, Az, AzH, AzH^2, AzH^3, AzH^3O^2, etc. etc., et leurs proportions relatives, en un mot de tracer le champ de l'action chimique, les limites de ce champ, la nature et la proportion de tous les produits. — Toute-

fois il est nécessaire de recourir, pour les actions secondaires, à la seconde Loi générale, la Loi des actions de mélange : nous l'étudierons dans la deuxième Leçon.

2e LEÇON

SOMMAIRE : Loi des ACTIONS DE MÉLANGE, Démonstration directe. — DÉMONSTRATION INDIRECTE, c'est la plus probante. — Action du Dibène (Acétylène) et de l'azote. — Calcination des Chlorodiédates (Chloracétates) d'argent. — Calcination du monochlorodiédate. — Du bichlorodiédate. — Du trichlorodiédate. — L'accord des indications théoriques avec l'expérience est absolu. — Corollaire de la Loi des Actions de Mélange. — Composition générale des Hydrocarbures. — Tableau des principaux composés et de leur pourcentage.

Mesdames, Messieurs,

Les actions chimiques ne se produisent, nous l'avons dit, que dans deux conditions générales : *contact* ou *mélange*.

Les actions de contact, nous les avons définies et nous en avons donné la formule qui est des plus simples.

Pour les actions de mélange, il est tout aussi facile de les définir et leur formule se déduit de la précédente, par des considérations un peu compliquées ; mais cette formule est tout aussi simple.

Disons d'abord ce que nous appelons action de mélange :

Lorsque nous faisons un verre d'eau sucrée, le sucre *perd son état solide*, fond et *se dissout* dans l'eau, c.-à.-d. éparpille ses atômes dans toute la masse d'eau, *régulièrement*, (?) de manière à offrir, dans toutes les gouttes, de même poids, une même proportion de sucre et de l'eau dissolvante ; c'est un simple mélange car l'eau sucrée, évaporée *de suite*, laisse dégager toute l'eau en vapeur absolument pure, et, comme résidu, tout le sucre à son état primitif,

A la longue, même à la température ordinaire, ou en très peu

de temps si l'on chauffe (dans un tube fermé), à 150°, 180°, 200°, l'action chimique est produite; aujourd'hui, pour simplifier, tenons-nous au *premier* produit, au glucose formé par une simple hydratation (admettons le quoique inexact).

Évidemment l'action chimique se produit dans une condition très différente de celle du contact, où l'un des deux corps ne peut, du commencement à la fin, offrir à l'autre corps plus d'une seule et unique couche moléculaire, rien de plus qu'un simple contact. — Ici le rapprochement des atômes des deux corps est complet *avant l'action*; ils sont tous en mélange, tous prêts à agir au même moment, aussitôt que la température, ou plutôt la résultante dont nous avons parlé, peut faire sentir son influence.

L'état du mélange peut-être représenté le plus simplement possible comme je l'ai fait maintes fois déjà; je vous prie donc de me permettre ici la seule considération dont je puisse vous entretenir sans abuser de votre temps. C'est la suivante: Dans tout mélange les deux corps sont amenés à une densité commune. Ils forment deux couches atômiques de même épaisseur et par conséquent de *même poids*.

Si donc nous isolons, par la pensée, une couche du premier corps dont le poids soit égal à son équivalent E (qui est un poids), la couche du second corps, de même étendue, et de même poids contient un nombre n d'équivalents E′ de ce corps; on a donc tout naturellement:

$$E = nE'$$

d'où $$n = \frac{E}{E'} \qquad \boxed{M}$$

c'est-à-dire que l'action a toujours lieu entre

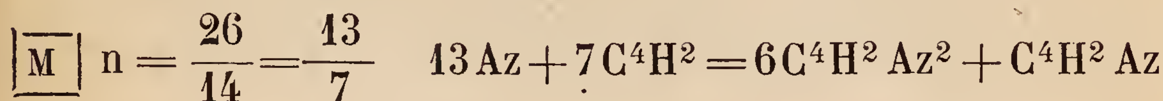
1 équivalent du premier corps E
et n équivalents du second corps, n E′
ou, encore une fois, POIDS ÉGAUX (1).

(1) Mesdames, Messieurs, nous sommes ici dans un cas très ordinaire. Les lois scientifiques peuvent être démontrées directement ou indirectement. Par exemple on peut prouver la marche de la lumière

Considérons deux exemples — pris, cette fois, dans les corps dits organiques.

Action du Dibène (Acétylène) et de l'Azote.

Cet exemple est un des plus simples. On détermine l'action par l'étincelle électrique. Il se forme de l'acide cyanhydrique. En effet :



$$\boxed{M}\ n = \frac{26}{14} = \frac{13}{7} \qquad 13\,Az + 7\,C^4H^2 = 6\,C^4H^2\,Az^2 + C^4H^2\,Az$$

Les $\frac{6}{7}$ du produit sont de l'acide cyanhydrique. $\frac{1}{7}$ donne $C^2H^2.C^2Az$ *si l'on opère dans un excès de* C^4H^2 : L'expérience a été faite seulement dans un excès d'azote et tout, alors, devient C^2AzH. Il est bien facile de le comprendre.

J'attire toute votre attention sur la production de $C^2H^2C^2Az$.

Prenons maintenant un exemple plus compliqué, mais d'une importance toute spéciale :

en ligne droite, soit par une expérience directe, — soit par une multitude innombrable d'expériences indirectes. Mettez, pour l'expérience directe, un écran, vertical, opaque, percé d'un très petit trou, devant une source de lumière : disposez d'autres écrans semblables parallèlement au premier et de manière qu'un fil fin, passé dans tous les trous des écrans, soit en ligne parfaitement droite ; enlevez le fil et regardez par le trou du dernier écran, vous verrez très bien un point de la source lumineuse et vous en conclurez que la lumière partie de ce point marche bien suivant la droite des trous de tous les écrans. Mais, sans insister, vous savez combien cette expérience laisse de doutes sérieux.— La *droitité* des rayons est prouvée, d'une façon bien autrement claire et certaine, par la conformité de tous les faits avec la Théorie des ombres fondée sur la base de cette droitité.

Eh bien, nous sommes exactement dans le même cas pour notre Loi des Mélanges ; on peut en donner des démonstrations directes ; mais elle est mille fois mieux établie par les preuves indirectes ; c'est-à-dire par l'accord des expériences, même les plus compliquées, avec la formule générale. Cet accord est, je puis vous le dire, *absolu*. Vous en serez convaincus par un petit nombre d'exemples, car vous sentirez bien vite, en quelles déceptions, en quelles erreurs prodigieuses, nous serions jetés si la Loi n'était pas l'expression rigoureuse de la vérité.

Calcination d'un sel.— Du Monochlorodiedate (Monochloracetate) d'argent.

Lorsqu'un sel est chauffé, ses deux éléments, la base et l'acide, deviennent *libres* à une certaine température : et, avant de se séparer, ils agissent et forment les produits capables de résister au degré de chaleur où ils se trouvent. Ils agissent suivant la Loi de mélange, parce que leurs atômes sont encore mélangés au moment de la décomposition du sel et le sont, même, de la façon la plus intime possible.

Pour le sel dont nous parlons on a :

$$C^4H^2\,Cl\,O^3 = 85.5 \qquad AgO = 116.$$

$$\boxed{M} \quad n = \frac{116}{85.5} = 1{,}36 \quad \text{soit } \frac{4}{3}$$

$$4\,C^4H^2ClO^3 + 3\,AgO = \begin{array}{r} 1 \\ 2 \end{array}\left\{ \begin{array}{l} 2 \mid Cl\,Ag + C^4H^2O^4 \\ \hline 1 \mid Cl\,Ag + Cl\,H\,(HO)^3 + C^4O^4 + C^4 \end{array} \right.$$

$$\text{le } 4^e\ AgO \text{ donne } Cl\,Ag + (HO)^4 \qquad (1)$$

l'action a été étudiée par Beckurts et Otto. (Bulletin de la S. C. XXXVI, 444 et le seul renseignement donné est : Déflagration à 70°-80 et « donnant principalement AgCl et *glycolide.* »

Principalement est vague ; nous pouvons dire : 4 équivalents de sel en donnent 2 de glycolide, — et ajouter : 4 de CO et 4 de C libre.

2°. — J'ai fait connaître dès 1864 (2), les produits de calcination du bichlorodiédate (bichloracétate), dans l'eau : nos deux auteurs ont étudié l'action à sec. On a pour ce sel :

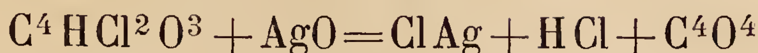
(1) Les chiffres à droite de l'accolade indiquent le nombre de fois qu'ont lieu les actions de 1 équivalent de AgO (c'est à dire du corps dont l'équivalent est le plus grand) avec n équivalents de l'autre corps. n est indiqué par les chiffres placés à gauche de l'accolade.

Ainsi, pour la 1re ligne, on a 2 fois l'action de 1 AgO avec 1 $C^4H^2ClO^3$; pour la 2me, 1 fois l'action de 1 AgO avec 2 $C^4H^2ClO^3$.

(2) Comptes rendus LIX, 84.

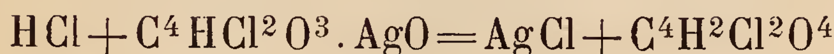
$C^4HCl^2O^3 = 120$ $\qquad\qquad$ $AgO = 116$

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{120}{116} = 1{,}03 \qquad \text{soit } 1.00$$



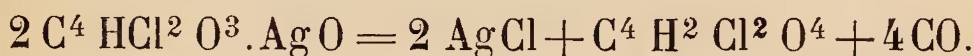
$$C^4HCl^2O^3 + AgO = ClAg + HCl + C^4O^4$$

équation bien simple; mais dont il est essentiel de bien comprendre les suites. Au moment où la chaleur atteint les parties extérieures du sel, l'acide HCl trouve immédiatement du sel moins chaud, encore intact, (l'action est produite à 80°), et donne *inévitablement*



$$HCl + C^4HCl^2O^3.AgO = AgCl + C^4H^2Cl^2O^4$$

et l'action, encore incomplète, produite en deux phases, bien faciles à distinguer, se trouve



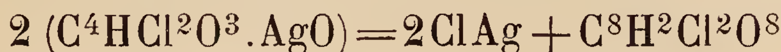
$$2\,C^4HCl^2O^3.AgO = 2\,AgCl + C^4H^2Cl^2O^4 + 4CO.$$

Mais ce n'est pas tout; $C^4H^2Cl^2O^4$, stable à la température où les parties décomposées sont parvenues, agit avec CO.

On a : $C^4H^2Cl^2O^4 = 129$ $\qquad\qquad$ $CO = 14$

$$\boxed{M} \quad n = \frac{129}{14} = 9.21$$

c'est-à-dire que CO peut agir par plus de 9 équivalents avec 1 d'acide; — en pareil cas l'action est toujours sûre — $C^4H^2Cl^2O^4$ prend ce qu'il peut prendre, les 4 CO formés en même temps que lui, et donne : $C^8H^2Cl^2O^8$ que les aufeurs ont bien obtenu, mais dont ils expliquent (?) la formation par l'équation :



$$2\,(C^4HCl^2O^3.AgO) = 2\,ClAg + C^8H^2Cl^2O^8$$

Ce corps $C^8H^2Cl^2O^8$ qui est la somme des deux phases indiquées, est ce que j'appelle acide *dichlorotétradènHique* (1).

Nos deux auteurs le considèrent comme un « éther mixte di« chloracétique et glyoxylique. » Soit dit en passant et sans nous arrêter à discuter leurs preuves (??).

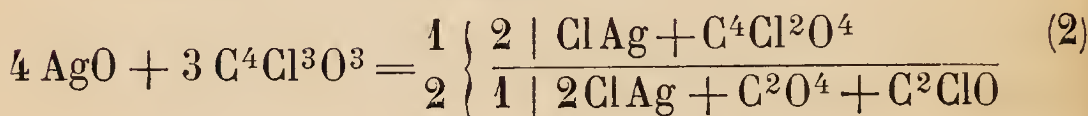
(1) L'H se prononce ...tétradèn*achi*que.

Dans l'eau, on obtient ce qui doit résulter de l'action de $C^8H^2Cl^2O^8$. Ce corps équivaut à $C^4HCl^2O^3.C^4HO^5 = 185$; il peut agir avec plus de 20 équivalents d'eau ; ce qui entraîne la formation immédiate de $C^4H^2Cl^2O^4$ (hydraté de... 13 HO *en tout*, — nous verrons tout à l'heure pourquoi) et $C^4H^4O^8$ (hydraté de 7 HO en tout par la même raison) (1).

3° — Examinons encore la décomposition du trichlorodiédate

on a : $C^4Cl^3O^3 = 154.5$ $\quad AgO = 116$

[M] $\quad n = \frac{154.5}{116} = 1.33 = \frac{4}{3}$



$$4\,AgO + 3\,C^4Cl^3O^3 = \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2 \mid ClAg + C^4Cl^2O^4 \\ 1 \mid 2ClAg + C^2O^4 + C^2ClO \end{matrix} \right. \quad (2)$$

le 4^e^ $C^4Cl^3O^3$ reste libre

les 2 auteurs ont obtenu cet acide anhydre — « liquide incolore « à odeur très irritante. » —

Veuillez observer les différences des trois actions, (je n'en dis pas davantage pour le moment : *il y aurait beaucoup trop à ajouter*).

Maintenant, avant d'aller plus loin, je dois, Mesdames et Messieurs, attirer votre plus grande attention sur un corollaire de la loi des actions de mélange dont l'importance est extrême.

Il est rare, dans la pratique, de voir employer les deux corps A et B, destinés au mélange, en proportion nécessaire, c'est-à-dire à *poids égaux*. En général on prend l'un des deux corps en *excès*, plus ou moins grand, et nous devons bien établir comment cet excès se comporte.

Ce qu'il faut d'abord admettre, c'est que, quelque grand que soit l'excès de l'un des corps, l'action commence toujours de la manière normale, par les poids égaux. C'est inévitable, absolument;

(1) Pour mon étude je faisais chauffer avec de l'oxyde d'argent en excès et l'acide $C^4H^4O^8$ était brûlé ($+ 4\,AgO = C^4O^8 + 4\,HO$).

(2) Veuillez remarquer : $C^4Cl^2 = 95$; $O^4 = 32$; $32 \times 3 = 96$.

Et ce sont les produits de cette action normale qui agissent avec l'excès du corps dont le poids est le plus grand.

Le deuxième point, qui est la suite logique de la Loi, c'est que l'action des produits normaux avec le corps en excès est produite à *poids égal* et donne des corps *secondaires*, ou du second ordre. Ceux ci, quand l'excès est suffisamment grand, agissent à leur tour et donnent des produits *tertiaires*, ou du troisième ordre, etc.

En appelant toujours A et B les deux corps en mélange, l'action normale est produite par les poids égaux

$$E \qquad n\,E'$$

supposons A en excès très grand.

Le produit E. n E′ agira, dans un temps distinct, avec un poids égal de cet excès, c'est-à-dire 2 E (ou 2 n E′) pour former le composé (E. n E′). 2 E; c'est-à-dire, en somme: 3 E, n E′.

Un peu plus tard, ce composé agira, de même, avec un poids égal de l'excès, c'est-à-dire 4 E ce qui donnera 7 E. n E′, etc. etc.

Nous aurons donc la série :

Action normale	E, n E′	ou si l'on veut		E,	E'^{n}
Action secondaire	3 E, n E′	—	—	E^{3},	E'^{n}
Action tertiaire	7 E, n E′	—	—	E^{7},	E'^{n}
Action quaternaire	15 E, n E′	—	—	E^{15},	E'^{n}
etc., etc.					

série dont la formation est simple, car les coefficiens de E (ou mieux les exposants) sont les puissances successives de 2 diminuées de 1

$$E = (2-1)\,E$$
$$3\,E = (4-1)\,E$$
$$7\,E = (8-1)\,E \text{ etc.}$$

comme cela résulte des additions successives de 2, de 4, de 8, etc.

Pour vous offrir un exemple de la généralité d'un tel corollaire, examinons les hydrocarbures : théoriquement on doit avoir :

Composé normal	$C\ H^6$	=	$C^2\ H^{12}$
Composé secondaire	$C^3\ H^6$	=	$C^6\ H^{12}$
Composé tertiaire	$C^7\ H^6$	=	$C^{14}\ H^{12}$
Composé quaternaire	$C^{15}H^6$	=	$C^{30}\ H^{12}$
Composé quinquenaire	$C^{31}H^6$	=	$C^{62}\ H^{12}$
Composé sexennaire	$C^{63}H^6$	=	$C^{126}H^{12}$

etc., etc.

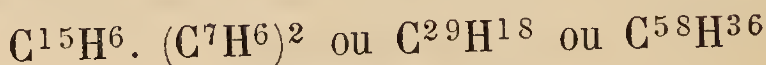
On ne connait pas les deux premiers, ce qui ne peut surprendre, parce qu'aux températures où nous vivons le carbone, *de tous les corps, le moins volatil*, ne peut retenir son poids d'hydrogène dont il faut dire le contraire... Mais au troisième rang nous trouvons C^7H^6 qui nous est connu, car $C^{14}H^{12}$ est l'Heptabène (ou Naphte). Puis viennent des composés observés, il y a peu d'années, dans les résidus de pétrole ;

$C^{30}\ H^{12}$	à 93,75 de carbone
$C^{62}\ H^{12}$	à 96,875 de carbone
$C^{126}H^{12}$	à 98,4375 de carbone

ce dernier insoluble dans les dissolvants, etc., (1).

Nous connaissons bien d'autres hydrocarbures : tous résultent de la combinaison des précédents, suivant la même loi, comme nous allons le voir.

Un des composés dont nous venons de parler peut s'unir avec un autre de la même série ; le quaternaire, par exemple, avec le tertiaire, toujours à *poids égal*, ce qui donne



$$C^{15}H^6.\ (C^7H^6)^2 \text{ ou } C^{29}H^{18} \text{ ou } C^{58}H^{36}$$

corps très rapproché de l'heptafène $C^{14}H^8$ et encore inconnu.

Établissons les formules générales de ce nouvel ordre de composés :

(1) Prunier, *Ann. de Chim. et Phys.* [5] XVII, 5.

E^3, n E' peut s'unir à 2(E, nE') ce qui donne E^5 E'^{n3}
E^7, nE' ———— à 2(E^3, nE') ———— $E^{13}E'^{n3}$
E^{15}, nE' ———— à 2(E^7, nE') ———— $E^{29}E'^{n3}$
etc. etc.

d'où vient une série $E\frac{5}{3}E'^n$

$E\frac{13}{3}E'^n$

$E\frac{29}{3}E'$ etc.

Sans aller plus loin, vous reconnaîtrez, Mesdames, Messieurs, que nous n'avons pas à nous effrayer du corollaire. Au point où nous sommes, il semble pourtant que les séries doivent se continuer à l'infini, que les composés théoriques doivent être innombrables, en un mot que la Théorie nouvelle manque de simplicité.

Mais je puis vous rassurer contre l'illusion très naturelle née des considérations qui précèdent.

Assurément la Théorie, par son essence, conduit à des séries de nombre infini.

Mais la réalité ne peut pas offrir des composés innombrables, ni même d'un nombre très grand.

Dans la dernière série, par exemple, on conçoit aisément le composé $E\frac{5}{3}E'^n$, le nombre n n'est jamais très grand et $\frac{5}{3}$ ne l'est pas non plus. — Mais déjà au troisième rang le composé $E\frac{29}{3}E'^n$ devient presque impossible : $\frac{29}{3} = 9, \frac{2}{3}$ et si n ne dépasse pas 2 nous avons là $E^9E'^2$ à peu près, c'est-à-dire un composé difficile à obtenir.

Nous pouvons donc tenir pour certain que le nombre des composés *réels* est infiniment restreint comparativement à celui des composés *théoriques*, (ce qui ne nuit en rien à la Théorie). Pour les deux mêmes corps il dépasse rarement une vingtaine ; et vous aurez, à la fois, l'idée de ces composés et la mesure des proportions relatives de A et de B dans le tableau suivant :

TABLEAU RESUMÉ DES POURCENTAGES

de A et de B

Dans les Composés principaux

(Indiqués)

Ordre des composés	Pourcentages de A	LOG	Pourcentages de B	LOG
1	99.219	99659 58	0.781	89279 00
2	98.828	99488 05	1.172	06888 13
1	98.437	99316 07	1.563	19382 00
3	98.242	99229 81	1.758	24497 26
2	97.656	98970 00	2.344	36991 13
1	96.875	98621 17	3.125	49485 00
3	96.484	98445 70	3.516	54600 26
2	95.312	97914 99	4.688	67094 13
1	93.750	97197 13	6.250	79588 00
3	92.969	96833 70	7.031	84703 26
2	90.625	95724 80	9.375	97197 13
1	87.500	94200 81	12.500	09691 00
3	85.937	93418 28	14.063	14806 26
2	81.250	90982 34	18.750	27300 13
1	75.000	87506 13	25.000	39794 00
3	71.875	85657 79	28.125	44909 26
2	62.500	79588 00	37.500	57403 13
1	50.000	69897 00	50.000	69897 00

TABLEAU POUR LE CALCUL DES ÉQUIVALENTS & DU POURCENTAGE

des corps A et B dans les composés AB^x

COMPOSÉS DU 1er ORDRE

On a toujours la série :

	Composés à excès de A				Normal	Composés à excès de B			
Poids de A	31	15	7	3	1	1	1	1	1.....
Poids de B	 1	1	1	1	1	3	7	15	21.....

Il est clair que, dans les deux cas d'excès, les rapports étant les mêmes, il suffit de donner les nombres relatifs à l'excès de A et de s'en servir dans le cas de l'excès de B.

On peut donc se borner au tableau suivant :

	Pourcentage de A		Pourcentage de B		Equivalents de A pour 1 de B
127 . 1	99.21875	99659 58	0.78125	89279 00	$127 \times \frac{E}{E'}$
63 . 1	98.4375	99316 07	1.5625	19382 00	63
31 . 1	96.875	98621 17	3.125	49485 00	31
15 . 1	93.75	97197 13	6.25	79588 00	15
7 . 1	87.5	94200 81	12.5	09691 00	7
3 . 1	75	87506 13	25	39794 00	3
1 . 1	50	69897 00	50	69897 00	1
1 . 3	» »		» »		» »
1 . 7	» »		» »		» »
etc., etc.		Log.		Log.	

COMPOSÉS DU 2e ORDRE

			Pourcentage de A		Pourcentage de B			
253	3	$\frac{253}{3}$	98.828125	99488 05	1.171875	06888 13	$\frac{253}{3} \times \frac{E}{E'}$	ou 84.333... $\times \frac{E}{E'}$
125	3	$\frac{125}{3}$	97.65625	98970 00	2.34375	36991 13	$\frac{125}{3} \times$	41.666...
61	3	$\frac{61}{3}$	95.3125	97914 99	4.6875	67094 13	$\frac{61}{3} \times$	20.333...
29	3	$\frac{29}{3}$	90.625	95724 80	9.375	97197 13	$\frac{29}{3} \times$	9.666...
13	3	$\frac{13}{3}$	81.25	90932 34	18.75	27300 13	$\frac{13}{3} \times$	4.333
5	3	$\frac{5}{3}$	62.5	79588 00	37.5	57403 13	$\frac{5}{3} \times$	1.666...
				Log.		Log.		

COMPOSÉS DU 3e ORDRE

			Pourcentage de A		Pourcentage de B			
503	9	$\frac{503}{9}$	98.2421875	99229 81	1.7578125	24497 26	$\frac{503}{9} \times \frac{E}{E'}$	ou 55.888... $\times \frac{E}{E'}$
247	9	$\frac{247}{9}$	96.484375	98445 70	3.515625	54600 26	$\frac{247}{9} \times$	27.444 ..
119	9	$\frac{119}{9}$	92.96875	96833 70	7.03125	84703 26	$\frac{119}{9} \times$	13.222...
55	9	$\frac{55}{9}$	85.9375	93418 28	14.0625	14806 26	$\frac{65}{9} \times$	6.11...
23	9	$\frac{23}{9}$	71.875	85657 79	28.125	44909 25	$\frac{23}{9} \times$	2.555 ..

Ces composés sont les principaux : les autres sont de moins en moins probables.

3e LEÇON

SOMMAIRE : Examen de quelques actions chimiques.—Action de l'acide azotique et de l'étain.—Les équations classiques sont insuffisantes et fausses.— Action de l'acide azotique et du mercure. — ÉTAT dit NAISSANT. C'est toujours l'ÉTAT LIQUIDE mais D'UNE DENSITÉ SPÉCIALE, l'action s'arrête à la production d'AzO^2 par la raison caractéristique de la Théorie : les POIDS sont VOISINS DE L'ÉGALITÉ. — Tableau de l'action complète.

Nous pouvons maintenant, Mesdames et Messieurs, faire l'examen le plus complet des actions chimiques sans être arrêtés par aucun obstacle sérieux.

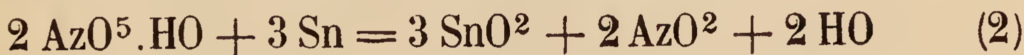
Aujourd'hui je vous présenterai des exemples d'actions diverses choisis dans la Chimie tout entière sans distinction de Chimie minérale ou de Chimie organique, distinction dont vous me permettrez de ne jamais parler, car tous les corps de la Chimie sont morts et par conséquent soumis aux mêmes Lois que les minéraux, de la manière la plus absolue.

Le premier exemple sera celui des actions de l'acide azotique. Voyons comment se passent les choses dans l'étude d'une action un peu complexe, par exemple l'action de l'acide azotique et des métaux.

Verse-t-on de l'acide azotique sur de l'étain ? sans se préoccuper le moins du monde des quantités employées, on observe, grosso modo, une formation d'acide Stannique et un dégagement de vapeurs rouges, et l'on essaie d'arranger une équation

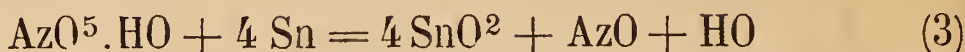

$$2\,AzO^5.HO + Sn = SnO^2 + 2\,AzO^4 + 2\,HO \qquad (1)$$

En y regardant d'un peu plus près, on s'aperçoit qu'il se dégage du bioxyde d'azote, on arrange une autre équation


$$2\,AzO^5.HO + 3\,Sn = 3\,SnO^2 + 2\,AzO^2 + 2\,HO \qquad (2)$$

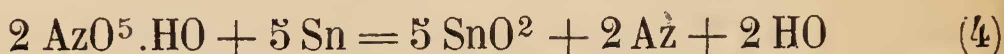
Plus tard on s'aperçoit que l'action est plus complexe : il se dé-

gage du protoxyde d'azote, on continue le système d'arrangement



$$AzO^5.HO + 4\,Sn = 4\,SnO^2 + AzO + HO \qquad (3)$$

L'action est encore plus complexe : on finit par reconnaître parmi les gaz dégagés une certaine quantité d'azote. — On suit toujours la règle



$$2\,AzO^5.HO + 5\,Sn = 5\,SnO^2 + 2\,Az + 2\,HO \qquad (4)$$

Mais ce n'est pas tout. A force d'expériences, on arrive à trouver, dans les produits de l'action, une certaine quantité d'ammoniaque. On s'étonne, mais on n'a pas d'autre moyen, on arrange la ou les équations suivantes :

H^3Az ne peut être produit qu'après la décomposition totale de AzO^5 ce qui est nécessaire pour donner Az : en outre il faut la décomposition de 3 HO pour donner H^3, ces 3 HO exigent 3 $AzO^5.HO$. — D'ailleurs H^3Az sera neutralisé par $AzO^5.HO$. On est ainsi conduit à écrire :



$$4\,AzO^5HO + 9\,Sn = 9\,SnO^2 + H^3Az.\,AzO^5HO + 2\,Az \qquad (5)$$

si l'on admet la formation de Az seul.



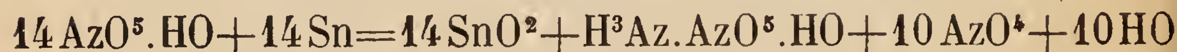
$$4\,AzO^5.HO + 8\,Sn = 8\,SnO^2 + H^3Az.AzO^5.HO + 2\,AzO \qquad (6)$$

si l'on admet la formation unique de AzO.



$$6\,AzO^5.HO + 10\,Sn = 10\,SnO^2 + H^3Az.AzO^5.HO + 4\,AzO^2 + 2\,HO \qquad (7)$$

si l'on admet la production de AzO^2.



$$14\,AzO^5.HO + 14\,Sn = 14\,SnO^2 + H^3Az.AzO^5.HO + 10\,AzO^4 + 10\,HO$$

si l'on admet la production de AzO^4 seul. (8)

Ces équations sont évidemment insuffisantes et fausses ;

Insuffisantes, parce qu'aucune ne peut être considérée comme exprimant les faits : il n'arrive jamais qu'on produise Az seul ni AzO^2 seul, etc. — Ce qui est vrai, c'est la production de plusieurs de ces gaz, sinon tous, à la fois. — Il ne suffirait point, d'ailleurs, de les combiner, par addition, parce que les divers produits ne sont pas entre eux dans les rapports qu'indiquerait la somme des

équations (5), (6), (7) et (8). — FAUSSES, parce qu'aucune ne peut être vérifiée, en fait ;

Une dernière considération est nécessaire :

Jusqu'à présent les classiques ont admis que l'eau combinée ou simplement mêlée avec l'acide n'avait pas d'importance, et que l'action étant due essentiellement à l'acide AzO^5HO, le surplus de l'eau ne jouait aucun rôle. — Or l'expérience montre que cette eau n'est jamais indifférente : elle fait varier énormément le rapport de l'ammoniaque aux oxydes métalliques, la formule qui serait vraie pour le même acide et un autre métal.

Il est donc vrai de dire que les équations classiques sont empiriques et dénuées de toute base sur laquelle on puisse appuyer une *prévision* quelconque. Elles ne peuvent expliquer une action entière et surtout la faire connaître d'avance ;

Reprenons une action de l'acide azotique et d'un métal, du mercure par exemple.

L'action première sera une action de contact. On a :

$AzO^5(HO)^6$ — (l'acide ordinaire à souvent cette composition) $= 108$

sa densité est 1,365 son volume $\frac{108}{1.365} = 79.12.$

$Hg = 100$, sa densité 13,6 son volume $\frac{100}{13.6} = 7.35$

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{79.1}{7.35} = 10.76$$

Voici un cas où l'emploi du nombre exact n'est pas nécessaire à la rigueur : 10 équiv. de mercure vont suffire pour absorber tout l'oxygène de l'acide. Nous pouvons donc (pour simplifier) écrire



$$10\,Hg + AzO^5(HO)^6 = 5\,Hg^2O + Az + 6\,HO. \qquad (A)$$

Telle est certainement l'action normale, et elle est bien telle dans la réalité si le mercure est en excès. — Si pour 108 gr. d'acide on met bien dans le vase d'action $10 \times 100 = 1\,000$ gr. de mercure au moins.

En est-il de même quand l'acide est au contraire en excès ? non évidemment, et ce que nous devons voir c'est ce qui arrive selon la grandeur de cet excès.

D'abord une action secondaire qui saute aux yeux en quelque sorte ne peut manquer de se produire — même avec le mercure en excès, on ne saurait l'éviter.

Le protoxyde de mercure formé dans un acide qui ne peut être mis tout entier au contact du métal se dissout dans les couches supérieures de cet acide et donne de l'azotate. Il est bon d'employer 5 équivalents d'acide en sus.

Une autre action a lieu, celle de l'Az, mis en liberté dans cet *état* qu'on dit *naissant*, et sur lequel je vous prie de fixer toute votre attention.

L'azote au moment où il est mis en liberté ne prend pas, comme on l'a cru trop longtemps (beaucoup de personnes le croient encore) un état provisoire, où avant de devenir l'état *ordinaire* il aurait une plus grande activité chimique; cet état dans lequel l'azote a réellement une très grande activité chimique, c'est tout simplement l'*état liquide;* car il fait partie d'un liquide d'une densité bien facile à mesurer, l'acide $AzO^5(HO)^6$ de la densité 1.365 et c'est dans cet état, avec cette densité que l'azote agit avec le liquide même dans lequel on le rend libre (ici par l'action du mercure).

Sa grande activité chimique est bien facile à comprendre : à l'état gazeux sa densité est 0.972 (rapportée à l'air; à l'état, liquide. *dans l'acide de notre expérience*, elle est 1.365 (rapportée à l'eau : cette dernière est donc $1.365 \times 770 = 1050$ fois plus grande que 0.972 et tout naturellement l'azote dans cet état, l'azote liquide, doit agir avec une bien plus grande facilité.

On a, pour la mesurer; notre calcul de mélange

$$AzO^5(HO)^6 = 108 \qquad Az = 14$$

$$\boxed{M} \quad n = \frac{108}{14} = 7{,}71 \text{ ou pour simplifier } \frac{23}{3}$$

$$23\,Az + 3\,AzO^5(HO)^6 = \frac{7}{8}\left\{ \frac{1 \mid 5\,AzO + 3\,Az + 6\,HO}{2 \mid 5\,AzO + 4\,Az + 6\,HO} \right. \qquad (B)$$

c'est-à-dire que l'azote liquide réduira tout l'acide correspondant et deviendra comme lui du protoxyde d'azote.

Mais ici, Mesdames et Messieurs, nous devons faire attention à la quantité d'acide mise en expérience.

Nous avons, tout à l'heure, indiqué l'emploi de

Acide $AzO^5(HO)^6$	108 grammes
Mercure.	1000 —

comme quantités de l'équation (A).

Puis nous avons expliqué l'inévitabilité de l'action secondaire et vous avez facilement reconnu l'utilité d'un second équivalent d'acide pour laisser aux 5 Hg^2O la faculté de se produire.

Si donc nous employons ce 2e équivalent d'acide ce qui fait en tout 216 grammes, nous aurons de quoi convertir tout l'oxyde en azotate de Hg^2O.

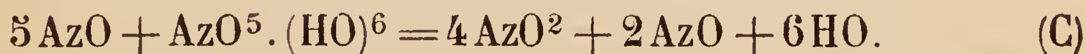
Mais si l'action de Hg^2O sur l'acide ambiant ne peut être évitée, celle de l'azote liquide sur ce même acide ambiant n'est pas moins inévitable et d'après l'équation (B) vous le voyez, chaque équivalent d'azote peut réduire $\frac{1}{4}$ d'équivalent d'acide et fournir $\frac{5}{4}$ équivalents d'AzO.

Il faudrait donc pour satisfaire à cette action de l'azote ajouter $\frac{108}{4} = 27$ gram. d'acide.

Est-ce bien tout ? non, Mesdames, non Messieurs ! Et vous aurez bien volontiers, je l'espère, toute la volonté de poursuivre cette étude encore dans une période — période qui sera la dernière, je me hâte de l'ajouter.

Ce qui arrive pour l'azote, arrive *ensuite* pour le protoxyde d'azote, formé à l'état liquide il agit avec de l'acide et donne par AzO = 22.

$$\boxed{M} \quad n = \frac{108}{22} = 4{,}91 \text{ soit pour simplifier } 5$$



$$5\,AzO + AzO^5.(HO)^6 = 4\,AzO^2 + 2\,AzO + 6\,HO. \qquad (C)$$

les 2 AzO restés *inemployés* produiront évidemment la réduction

d'une quantité correspondante d'acide, soit $\frac{2}{3}$ d'équivalent et formeront en définition du bioxyde d'azote pur.

Les $\frac{5}{4}$ AzO pourront réduire et réduisent $\frac{5}{12}$ d'acide — et produiront $\frac{15}{12} + \frac{5}{12} = \frac{20}{12} = \frac{5}{3}$ de bioxyde.

L'action réductrice n'ira pas plus loin; mais elle ira jusque-là. Pourquoi? Parceque le bioxyde d'azote est le composé dans lequel Az (14) et O^2 (16) sont les poids les plus rapprochés de l'égalité.

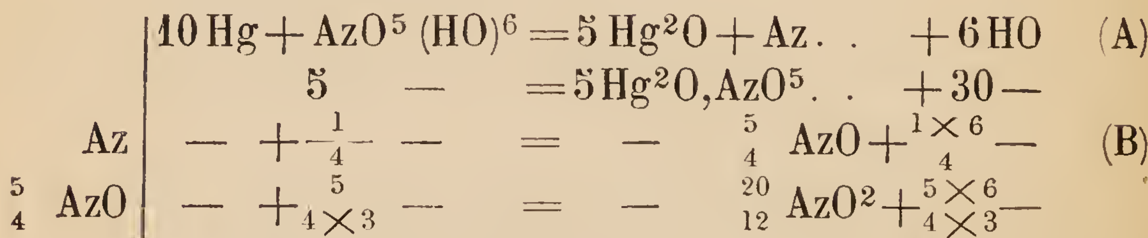
Dans AzO	vous avez	14	et	8
Dans AzO^3		14	et	24, etc.

C'est une des caractéristiques les plus brillantes de notre Théorie, car vous le savez, Mesdames, Messieurs, l'expérience confirme cette indication rigoureuse d'un calcul où nous tomberions si promptement et si facilement dans l'erreur avec une Théorie fausse. Le meilleur moyen, peut-être, d'obtenir du bioxyde d'azote pur, c'est de décomposer par le mercure un acide étendu seulement à 6 HO.

Terminons en donnant l'équation *vraie* de cette action, l'équation de l'*action entière* (puisque seuls nous pouvons la donner).

Aux 648 + 27 = 675 gr. d'acide nous devons ajouter, pour la dernière période, $\frac{5}{12} \times 108 = 45$ grammes ce qui représente en tout 720 grammes.

L'équation totale est ainsi :



$$10\,Hg + AzO^5(HO)^6 = 5\,Hg^2O + Az \;.\;.\; + 6\,HO \quad (A)$$
$$5 \quad — \quad = 5\,Hg^2O, AzO^5 \;.\;.\; + 30 —$$
$$Az \;|\; — + \tfrac{1}{4} — = — \;\tfrac{5}{4}\,AzO + \tfrac{1 \times 6}{4} — \quad (B)$$
$$\tfrac{5}{4}\,AzO \;|\; — + \tfrac{5}{4 \times 3} — = — \;\tfrac{20}{12}\,AzO^2 + \tfrac{5 \times 6}{4 \times 3} —$$

Total $10\,Hg + 6\,\frac{8}{12} \sim = 5\,Hg^2O, AzO^5 \sim + \frac{20}{12}\,AzO^2 + 36\,\frac{48}{12}$ —

ou en multipliant tout par 3

$$30\,Hg + 20\,AzO^5(HO)^6 = 15\,Hg^2O.AzO^5 \sim + 5\,AzO^2 + 120\,HO$$

et enfin en divisant par 5

$$6\,Hg + 4\,AzO^5(HO)^6 = 3\,Hg^2O.AzO^5 + AzO^2 + 24\,HO \text{ (etc).}$$

Cette équation totale (etc) est simple, elle l'est plus que beaucoup d'équation classiques : mais elle a l'incomparable avantage de reposer sur une base précise.

Veuillez bien observer ce qui arriverait dans le cas où l'on emploierait moins de 4 $AzO^5(HO)^6$: une partie de AzO, resterait sans usage et le gaz dégagé serait un mélange de AzO et AzO^2.

L'exemple dont nous venons de donner une analyse complète nous fait voir comment les actions chimiques s'accomplissent. Elles peuvent commencer par une action de contact, se poursuivre par des actions de mélange plus ou moins nombreuses et lorsqu'un des corps mis en liberté, par l'action de contact, est gazeux de sa nature, il ne peut, en général, reprendre cet état en présence du liquide, dont il faisait partie, si ce liquide peut agir avec lui. Ce sont alors deux liquides évidemment en mélange, pour lesquels rien de spécial n'est admissible, Il n'y a rien d'un état particulier, ni surtout d'un état *naissant*.

4e LEÇON.

SOMMAIRE : Erreur fatale de toutes les vues classiques et leur impuissance d'expliquer une *action chimique entière.* Nécessité de la Théorie générale. — Condensations et dédensations moléculaires.— Décomposition d'un hydrocarbure à la chaleur rouge ; C^2H^4. — Caléfaction du Pentédate de soude (Valérate). — Action du bichlorure de diène (Liqueur des Hollandais) et du Potassium.— Fixation du nombre des équivalents d'hydrogène dans un composé où ce nombre est grand. Acide pentadécodique. — Action des effluves : CO^2 et C^2H^4. Minéralogie vraie. Limites des actions du Chlore : C^{20} Cl^{10}, Action de Ph Cl^3 et $C^4HCl^3O^4$.

Mesdames, Messieurs,

Nous sommes amenés, bien naturellement, par ce qui précède à une conclusion inévitable :

Toutes les vues classiques sont incomplètes et fausses. L'habitude de choisir, dans l'étude des actions chimiques, un ou deux faits, en laissant les autres dans l'ombre, a maintenu les chimistes dans une voie fatalement erronée ; rien ne leur fait connaître le nombre réel des produits formés dans une action quelconque ; rien ne leur permet de savoir si tous les produits ont été observés, même dans l'étude la plus minutieuse. En outre rien ne leur explique les condensations, ou dédensations, moléculaires observées dans les innombrables actions déjà étudiées, mais dont pas une n'est bien connue.

Un autre genre d'erreur non moins grave résulte de l'impuissance absolue de l'analyse, même la plus soigneusement et habilement faite, de fixer le nombre vrai des équivalents de plusieurs corps simples, dans les composés complexes où ces corps simples, dont l'équivalent est faible, entrent pour un nombre un peu grand d'équivalents. Dans un composé hydrocarboné, si le nombre des équivalents d'hydrogène atteint 14 ou 15, il est impossible, jus-

qu'ici, de bien établir si 14 est le vrai nombre ou si c'est 15. Pour le carbone, dont l'équivalent est cependant plus fort, quand le nombre des équivalents atteint 26 ou 28, la même difficulté se présente.

En un mot, la chimie classique n'est pas, à beaucoup près, douée de la puissance dont nous voudrions la voir armée.

Ne voyez-vous pas cette puissance développée au plus haut degré par notre Théorie générale ? Si les exemples dont nous avons donné les détails dans les précédentes séances ne vous ont pas encore suffisamment informés, prouvons, par d'autres exemples, cette vérité déjà bien évidente.

Condensations et dédensations moléculaires.

Examinons d'abord une *condensation* :

Caléfaction de C^2H^4 au rouge

Je vous présente cet exemple parce qu'il donne l'explication générale de la décomposition des hydrocarbures.

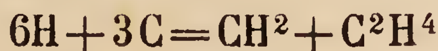
Vous savez que cette décomposition, même en considérant uniquement celle de C^2H^4, donne des produits condensés ; notamment, $C^{20}H^8$ le décilène (Naphtaline). Nous avons là tout un assemblage de produits condensés dont la formation est certainement de plus haut intérêt.

Lorsque les vapeurs d'un hydrocarbure passent dans un tube en porcelaine chauffé, au rouge plus ou moins vif, on observe réellement l'action du carbone et de l'hydrogène tantôt avec un excès du premier, tantôt avec un excès du second (relativement aux poids égaux).

On a toujours l'action normale

$$|\overline{M}| \qquad n = \frac{6}{1} = 6. \qquad 6H + C = CH^2 + H^4.$$

Dans le cas de C^2H^4 on doit observer l'action de ces produits avec l'excès de carbone C^2; or C^2 peuvent s'unir avec $4H$ et donner C^2H^4 de sorte que la première action secondaire jointe à l'action normale produisent



$$6H + 3C = CH^2 + C^2H^4$$

ces deux isomères existent ils réellement? jusqu'à présent personne ne les a pu distinguer, ce qui n'est pas un motif de refuser leur admission. C'est là du reste une question secondaire dont nous pouvons ne pas parler davantage.

A une température relativement modérée C^2H^4 (ou CH^2) subsistent, parce que $C^2 = 12$ et $H^4 = 4$, poids dont le rapport est $:: 3 : 1$. — Vous savez combien $C^2 H^4$ est *stable*.

Mais à la chaleur blanche la décomposition se produit et il faut nous demander ce que les produits C^2H^4, de la décomposition, pauvent former avec C^2H^4 encore indécomposé ; on a

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{16}{6} = \frac{8}{3}\; 8C + 3C^2H^4 = \begin{matrix}2\\3\end{matrix}\Big\} \frac{1|C^4H^4}{2|C^5H^4}$$

Il peut donc se former C^4H^4 et C^5H^4. Or je n'ai besoin d'aucune pétition pour avoir le droit d'ajouter : ces deux corps se produisent, mais à un état de condensation plus ou moins grand et conforme à la Théorie.

C^4H^4 peut donner $(C^4H^4)^2$ ou C^8H^8 ; on a obtenu ce corps il peut donner $(C^4H^4)^2$ uni avec $(C^4H^4)^2$ ou $C^{16}H^{16}$. à ma connaissance celui-ci n'a pas encore été signalé ; mais je n'ai aucune hésitation pour dire : *il le sera.*

C^5H^4 sera aussi condensé : il s'en produit 2 équivalents : il est bien naturel d'admettre leur union en $C^{10}H^8$ puis une condensation donnant $C^{20}H^{16}$; on a obtenu ces corps.

Allons plus loin :

$C^{20}H^{16}$ peut être décomposé plus ou moins difficilement jusqu'à donner $C^{20}H^8 + H^8$. — Pourquoi ?

parce que dans $C^{20}H^{16}$ on a 120 et 16 qui sont presque ; $7 : 1$, (exactement $:: 7,5 : 1$) la stabilité ne peut être très grande : mais dans $C^{20}H^8$ on a : $120 : 8 :: 15 : 1$ rigoureusement ; $C^{20}H^8$ doit être et est un composé stahle : aussi le voit-on se produire dans toutes les caléfactions surtout à une température élevée.

Je crois n'avoir pas besoin d'insister, vous verrez, plus ou moins aisément, par des calculs de ce genre comment se forment *tous les produits* de ces calcinations (problème impossible à résoudre

jusqu'à nous) et, vous le comprenez, nous ne pouvons pas donner à cette étude tout le temps qu'elle mérite.

Vous jugez de même comment se produisent les dédensations. Prenons cependant un exemple :

Caléfaction du pentédate (Valérate) de soude. $C^{10}H^9O^3NaO$.

On a : $C^{10}H^9O^3 = 93$. $NaO = 31$.

(dans lequel 93 : 31 :: 3 : 1 rigoureusement, et dont la stabilité est grande par cette raison).

$$\boxed{M} \quad n = \frac{93}{31} = 3{,}00.\ 3\,NaO + C^{10}H^9O^3 = C^2HO^3.NaO + C^8H^8 + 2\,NaO$$

la dédensation en C^8 et C^2 est due à l'action des 3 NaO et à ce que $C^2HO^3 = 37$ est le nombre le plus voisin de $NaO = 31$

on pourrait avoir : $= C^4H^3O^3.NaO + C^6H^6$

parce que $C^4H^3O^3 = 51$: NaO (31) :: 5 : 3, 04

rapport théorique très simple des composés du 2e ordre.

Pour les 2 $C^{10}H^9O^3$ *libres*, il est clair qu'ils pourront produire, au moins en partie, la même action avec les 2 NaO inemployés dans l'action normale.

Mais une faible partie (suivant l'application plus ou moins brusque de la chaleur) sera décomposée.

$$\boxed{M} \quad n = \frac{69}{8} = 8{,}62 \quad \text{soit} \quad \frac{26}{3}$$

$$26\,O + 3\,C^{10}H^9 = \begin{matrix}8\\9\end{matrix}\left\{\begin{matrix} 1 \mid C^6H^5O^5 + C^4H^3O^3 \mid + H \\ \hline 2 \mid C^6H^6O^6 + C^4H^3O^3 \mid \end{matrix}\right.$$

il reste presque 6 $H^{10}O^9$ libres : ils donneront 3 $C^{20}H^{18}$ à bien peu près.

On aura donc, en somme :

3 C^2HO^3.NaO à bien peu près.	et un peu de $C^6H^5O^5$
3 C^8H^8.	$C^6H^6O^6$
	et $C^4H^3O^3$

parce que dans $C^6H^5O^5$ on a $C^6H^5 : O^5 :: 41 : 40$
$C^6H^6O^6$ $C^6H^6 : O^6 :: 42 : 48$
$C^4H^3O^3$ $C^4H^3 : O^3 :: 27 : 24.$

Les dédensations seraient bien plus profondes pour un acide en C^{40}, C^{48} etc., riche en oxygène, et d'autant plus que la base a un équivalent plus faible (1).

Nous pouvons donc ne pas nous étendre davantage sur un sujet qui exige une étude attentive et à tête tout à fait reposée.

Mais il est un examen très utile dont nous devons parler ensemble c'est celui de la *Nécessité de notre Théorie générale pour éviter l'erreur.*

Je vous le rappelais en commençant cette leçon, rien ne met les chimistes à l'abri.

S'agit-il de fixer le nombre des produits d'une action chimique ? Même dans un cas très simple vous voyez les plus habiles demeu-

(1) J'ai donné dans mon Traité, un grand nombre d'exemples de condensations.

1° Action de l'hexaènazine (aniline) et du monhydrobène trichloré (chloroforme).

2° Action de l'aniline et du bioxyde d'heptHène (alcool benzoïque).

3° Action du trichlorure d'antimoine et du décidène (Essence de térébenthine).

4° Action du tetroxyde de tétrène (aldol) et du pentachlorure de Phosphore.

5° Actions de l'ozone et sa nature.

6° Actions de l'aniline et des matières sucrées.

7° Action de l'alcool pentènique (valérique) et du permanganate de Potasse.

8° Action du tetrhydrate de dibène (glycol) et du permanganate.

9° Action de l'acide dièfique (glycolique) et du permanganate.

10° Action de la dihydrazodine (glycocolle) et du permanganate.

11° Action de la trihydrobéfine (glycérine) et du chlorhydrate d'aniline.

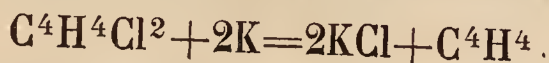
J'ai indiqué aussi des dédensations.

1° Acide cholestérique et permanganate.

2° Sucre normal et permanganate.

rer tout à fait impuissants. Mon traité vous offre à cet égard un exemple des plus curieux : celui de l'erreur où sont tombés Dumas et Liebig pour une action de la plus grande simplicité, celle du bichlorure de diène (Liqueur des Hollandais) et du potassium.

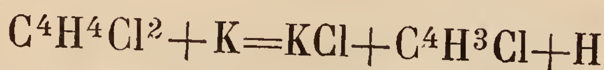
Dumas commença cette étude ; il fit agir le potassium avec le chlorure en grand excès et, malgré cet excès, il adopta l'équation qui ne pouvait convenir qu'à l'excès de potassium



$$C^4H^4Cl^2+2K=2KCl+C^4H^4.$$

cela même en présence d'hydrogène, qu'il ne sut pas distinguer, et d'un troisième corps qu'il ne reconnut pas davantage.

Liebig fit agir le potassium en excès, mais trouvant le corps C^4H^3Cl et l'hydrogène qui avaient échappé à Dumas, il se contenta de l'équation.



$$C^4H^4Cl^2+K=KCl+C^4H^3Cl+H$$

applicable seulement au cas de l'excès de chlorure et sans reconnaître C^4H^4 signalé par Dumas.

On en conviendra, c'est un assemblage d'erreurs incroyables ; elles ont été dévoilées par la *Théorie*.

Et cette impuissance de deux hommes, dont les noms ont fait tant de bruit, mérite votre attention à un dernier point de vue ; les erreurs d'observation de Dumas ont compensé l'erreur de sa formule, au lieu de l'aggraver ; mais par un hasard des plus rares et sur lequel nous ne devons jamais compter.

S'agit-il maintenant de fixer le nombre vrai des équivalents d'hydrogène dans un corps où ce nombre est élevé ?

Vous pouvez voir combien cela est impossible sans notre Théorie dans un exemple qui, lui aussi, a été expliqué dans mon traité. C'est la formation d'un acide pentadecodique. $C^{30}H^{15}O^4$, étudiée par Wurtz. Ce regretté chimiste pensait pouvoir admettre H^{14} et l'analyse, même entre ses mains, laissait la question absoment indécise.

J'ai pu démontrer que le véritable nombre est H^{15} (p. 303 à 312.)

1° par l'examen de l'action où l'acide prend naissance

2° par l'examen des résultats de l'analyse (Wurtz) des sels de Ca, Pb et Ag.

Enfin, et surtout, par l'examen des produits obtenus par Wurtz dans la caléfaction du sel calcaire.

Vous trouverez dans le même chapitre de mon livre, les exemples suivants :

1° Action du silicium éthyle et du chlore (Friedel et Krafts)

2° Action de CO^2 et de $C^{20}H^{16}$ (essence de Térébenthine) H. Ste Cl^e^ Deville·

3° Action des effluves snr le mélange $2CO^2+C^2H^4$, (P. et A. Thenard)

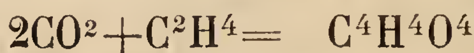
4° Action du bioxyde d'heptHène chloré (chlorure de benzoyle) et de l'hexhydrazodine (leucine) par Destrem.

5° Actions de l'anhydride acétique par Loir.

et plusieurs autres

Permettez moi d'attirer votre attention très particulièrement sur l'action examinée 3°.

Les auteurs comptaient (malgré les avertissements nombreux et si catégoriques de la Théorie générale) sur l'action.



$$2CO^2+C^2H^4= \quad C^4H^4O^4$$

Ils espéraient une synthése de l'acide *diédique* (acétique) par une méthode simple, et de nature à fournir de grands résultats industriels. Ils ont échoué de la manière la plus frappante et couvert de confusion Dumas qui, se fiant à l'absorption complète des deux gaz, n'avait pas craint de dire à l'Académie :

« *Ce ne peut être que de l'acide acétique* CONDENSÉ »

Les deux gaz avaient agi, comme cela est INÉVITABLE, à poids égaux ; on avait $2CO^2 = 44$ et $C^2H^4 = 16$. c'est-à-dire des volumes égaux.

Les deux gaz ont été absorbés, mais par une suite d'actions d'où résultaient de nombreux produits dont j'ai pu donner la nature et la proportion. — Sans soulever aucune contestation.

Cependant, Mesdames, Messieurs, je vous présente aujourd'hui plus que jamais les indications de la Théorie générale comme la

base *indiscutable* d'une explication vraie de phénomènes aussi compliqués.

Le même chapitre contient de nombreuses preuves de la sûreté de notre Théorie générale pour expliquer la Minéralogie, c'est-à-dire la formation des Minéraux et leurs formules véritables.

Citons un exemple :

Un arseniosulfure ou plutôt un sulfure double d'arsenium et de plomb a été découvert et analysé dans ces derniers temps. On lui a donné le nom de Dufrenoy — la Dufrenoysite.

Malgré sa forme cristalline, ce minéral a offert des variations de composition dont vous allez juger.

As	— de	20.69	à	23.948
Pb	—	51.397	à	56.61
S	—	22.30	à	24.046.

Il est impossible de voir là une composition régulière — d'autant plus que, comme il arrive dans beaucoup de minéraux, on trouve en plus.

Fe —	0.08	à	0.557
Ag —	0.024	à	0.519
Cu —	0.22	à	0.30

avec de pareilles variations la plupart des Minéralogistes admettent une formule assez simple. La Dufrenoysite serait $As\,S^3.\,(PbS)^2$. — Pourtant cette formule conduit à

As	— 75	20.72
Pb^2	— 207	57.18
S^5	— 80	22.10
	362	100.00

et, des 6 analyses publiées, une seule diffère peu de ces nombres ; c'est une analyse faite par Damour et qui a fourni

As —	20.87
Pb —	56.61
S —	22.30
Fe —	32
Cu —	22
Ag —	17
	100.49

pour cette analyse l'accord est satisfaisant et la formule valable. Mais pour les autres, pour celle où le plomb ne dépasse pas 51.4 il est impossible de s'en contenter.

La Théorie générale nous dit : $AsS^3 = 123$ $PbS = 119.5$. L'union a eu lieu dans une masse fondue.

M $$n = \frac{123}{119.5} = 1.029.$$

le composé normal serait $(AsS^3)^{100}$ $(PbS)^{103}$

Mais le premier composé du deuxième ordre est donné par la proportion

$$(123)^{100} : (119.5)^{103 \times x} :: 3 : 5$$

d'où $x = \frac{5}{3} = \frac{10}{6}$ et l'on a :

$$(123)^{600} : (119.5)^{1030} :: 3 : 5$$

Le composé correspondant contient (analyse Stockar-Escher).

As	600 —	45.000	22.86	— 22.01
Pb	1030 —	106.605	54.14	— 53.30
S	2830 —	45.289	23.00	— 23.97
				0.24 Ag
		196.885	100.00	99.52

Une des 6 analyses se rapproche beaucoup de ces résultats, comme vous le voyez ; on peut donc, avec toute raison, considérer ce composé comme fondamental et dire que les autres échantillons contiennent, ou un excès de PbS, ou un excès de AsS^3.

On peut donner Mesdames, Messieurs, des preuves encore plus frappantes et de nature à ne vous laisser aucun doute sur la nécessité de prendre la Théorie générale pour base d'une *Minéralogie vraie*. En voici l'indication :

1° Composition de l'oxyde magnétique du fer
2° — de l'oxychlorure de plomb
3° — du sulfure de fer pyrrhotine
4° — de la bournonite
5° — de la plagionite
6° — de la zinckenite
7° — de la psathurose
8° — de la géokronite
9° — de l'andalousite
10° — des fers chromés

J'ai donné aussi, dans la *Théorie générale* le détail de plusieurs actions d'où résultent des corps jusqu'à présent non trouvés dans les minéraux, mais très voisins

11° Composition du Phosphure de fer
12° — de l'oxyiodure de mercure
13° — de l'oxyde salin du cuivre
14° — de l'iodosulfure de bismuth

Parmi les questions de relations molécufairés, il en est une dont nous devons parler. Lorsqu'on traite un hydrocarbure par le chlore, vous le savez, tout l'hydrogène peut être éliminé par ce gaz et d'après les idées de substitution le chlore ne doit pas dépasser ce terme. — Cependant il s'ajoute au corps tout à fait chloruré pour former ce qu'on appelle un produit d'*addition*.

En quelle proportion le chlore peut-il s'ajouter ainsi ?

Permettez-moi d'être très bref : on admet, si l'hydrocarbure était de forme C^mH^m, que le chlore d'addition ne peut pas dépasser 2 équivalens et donne le composé C^mM^{m+2}

Sans discuter, pour le moment, cette règle, je veux seulement vous faire voir que l'addition est limitée par une toute autre cause.

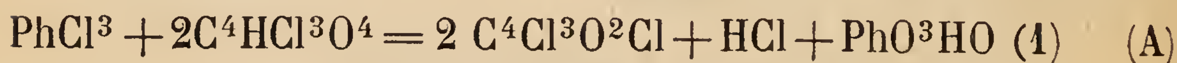
Le *décilène* (naphtaline) traité par le chlore donne un produit très bien cristallisé, de la formule $C^{20}Cl^{10}$. (Berthelot et Yungfleisch), J'ai moi même étudié ce corps et reconnu sa formule : mais au lieu d'y voir le produit $C^{20}Cl^{8}, Cl^{2}$ je vous prie d'observer que la tendance à l'nnion dans ce rapport 1:3 est si grande que

$$C^{20}=120 \text{ et } Cl^{10}=355 \text{ très rapproché de } 360 \text{ ou } 120\times 3$$

l'absorption va réellement jusqu'à ce point ; *un peu plus de* Cl^{10}. En chauffant il se dégage un peu de chlore et l'équivalent Cl^{10} se maintient.

L'ignorance des règles fondamentales de la Théorie générale entraine les chimistes, aujourd'hui encore, dans une voie contraire au plus haut point à la vérité scientifique.

Un mémoire tout récent inséré dans les Annales de chimie (Octobre 1885, p. 241) nous présente comme simple et complète l'équation de l'action chimique entre l'acide trichlorodiédique (trichloracétique) et le trichlorure de Phosphore ; voici l'équation :



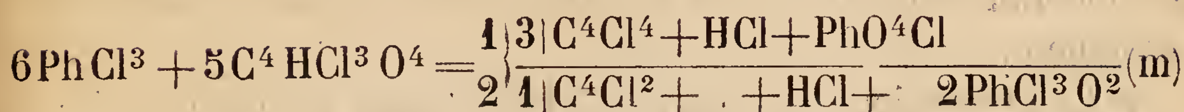
$$PhCl^{3}+2C^{4}HCl^{3}O^{4}=2\ C^{4}Cl^{3}O^{2}Cl+HCl+PhO^{3}HO\ (1) \qquad (A)$$

et l'auteur dit : « En chauffaut légèrement le mélange de 1 éq. de « protochlorure de phosphore avec 2 éq. d'acide trichloracétique « cristallisé, jusqu'à fusion de l'acide puis maintenant la température « au dessous de 60°, il se produit dans ces conditions une réac- « tion accusée par un dégagement régulier de gaz chlorhydrique ; « lorsque ce dégagement cesse on élève la température et l'on « recueille le liquide qui distille entre 117° et 121° qu'on rectifie « ensuite deux fois ; le liquide fumant obtenu distillant à 118° est « du chlorure de trichloracetyle qui a retenu quelques traces « d'oxychlorure de phosphore. »

L'auteur ne dit pas un mot d'aucun autre produit et quoiqu'il parle d'oxychlorure de phosphore, il ne fait pas figurer ce corps dans l'équation [A] malgré la part évidente de ce corps dans l'action que cette équation est censée représenter.

Voici comment les choses se passent, et l'*équation vraie* de cette action bien plus complexe qu'elle n'est indiquée par l'auteur.

On a : $C^4HCl^3O^4=163,5$ $PhCl^3=137,5$



$$\boxed{M} \quad n=\frac{163.5}{137.5}=1.19 \text{ soit } \frac{6}{5}$$

$$6PhCl^3+5C^4HCl^3O^4=\frac{1}{2}\left\{\frac{3|C^4Cl^4+HCl+PhO^4Cl}{1|C^4Cl^2+\;.\;+HCl+\quad 2PhCl^3O^2}\right. \quad (m)$$

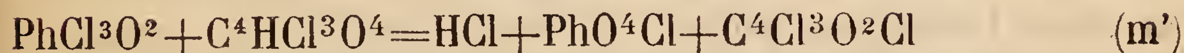
Ainsi l'action *normale* des deux corps ne donne pas trace du corps dont la formation parait si simple d'après l'équation [A]

Mais pour $6PhCl^3$, l'action normale emploie seulement $5C^4HCl^3O^4$ et l'auteur ayant fait agir 12 éq de ce dernier, nous en avons 7 disponibles et nous devons chercher ce que l'action secondaire va produire.

L'oxychlorure de phosphore est très capable d'agir avec $C^4HCl^3O^4$.

On a : $PhCl^3O^2=153,5$

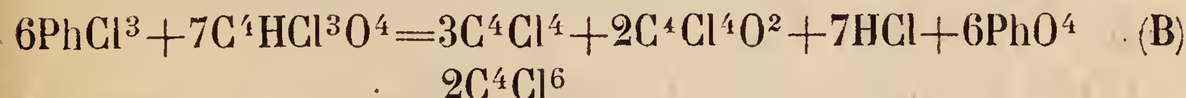
$$\boxed{M} \quad n=\frac{163.5}{253.5}=1.06 \text{ soit } 1.00$$



$$PhCl^3O^2+C^4HCl^3O^4=HCl+PhO^4Cl+C^4Cl^3O^2Cl \quad (m')$$

C'est donc $PhCl^3O^2$, et non $PhCl^3$, qui produit $C^4Cl^4O^2$. ce dont il est d'ailleurs bien facile de s'assurer. (2)

Les 2 $PhCl^3O^2$ de l'action (m) produisent 2 $C^4Cl^4O^2$. — et nous pouvons trouver sans peine la véritable équation de l'action dont il s'agit. Observons d'abord que les 4 Cl de l'action partielle (m) dont absorbés par C^4Cl^6. (ou par deux des 4 C^4Cl^4 de la même première ce qui conduit au résultat 3 $C^4Cl^4+2C^4Cl^6$). nous devons donc écrire :



$$6PhCl^3+7C^4HCl^3O^4=3C^4Cl^4+2C^4Cl^4O^2+7HCl+6PhO^4 \quad (B)$$
$$2C^4Cl^6$$

$6PhO^4$ étant d'ailleurs $3PhO^5+3PhO^3$

(1) Un lapsus, je crois, a fait écrire PhO^33HO.

(2) l'action est vive ; il faut employer mon mélangeur, placer $C^4HCl^3O^4$ dans la fiole à fond plat, l'entourer de glace et faire couler $PhCl^3O^2$ lentement.

L'auteur a donc été dans une erreur profonde sur plusieurs points :

1° Au lieu de convertir tout l'acide $C^4HCl^3O^4$ en $C^4Cl^4O^2$, il n'a pas obtenu plus de 2 $C^4Cl^4O^2$ sur 12 d'acide c'est-à-dire un sixième seulement.

2° La production n'est pas due à $PhCl^3$ mais à $PhCl^3O^2$

3° Pour chaque $C^4Cl^4O^2$ il suffirait d'un éq. $PhCl^3O^2$; l'auteur a dû sacrifier $3PhCl^3$

4° $5C^4HCl^3O^4$ ont été employés en simples modérateurs pour absorber la chaleur de l'action sans y contribuer

5° 5 autres $C^4HCl^3O^4$ ont été changés en C^4Cl^4 et C^4Cl^6 sans aucune utilité.

6° Il ne s'est pas produit d'eau comme l'équation [A] l'indique.

Vous me reprocheriez peut-être d'ajouter : à part ces inexactitudes, le reste est vrai.—Soit! ne plaisantons pas ; car, vous le voyez, l'équation [A] est fausse de tous points.

Ai-je besoin, Mesdames Messieurs, de vous dire : Toute la Chimie reste dans le sable mouvant dont je viens de mettre sous vos yeux le frappant danger. La vérité peut-elle être engloutie plus complètement ? et avec moins d'espoir du salut ?

Depuis la publication de mon Traité, 1880, j'ai publié quelques exemples nouveaux des erreurs continuellés, où tombent nécessairement les plus habiles chimistes. En voici quelques unes :

1° Action de l'acide acétique anhydre et des sucres. (Schutzemberger et Naudin)

2° Action du chlorhydrate d'ammoniaque et de la trihydrobéfine glycérine) par Etard.

3° Action du décilène (naphtaline) et de l'iode (Bleunard et Vrau — C.R. XCIV 534).

Je n'ai pas encore publié l'examen du Travail de de Forcrand sur les combinaisons d'HS+(HO) avec un grand nombre de composés. L'auteur a cru pouvoir donner une formule générale. — il a cru surtout appuyer cette formule par des études thermochimiques. — (Ann. de Chim. et Phys. [5] XXVIII, 5).

La formule générale est inexacte, cela saute aux yeux, même

a priori, vous en aurez toutes les preuves dans l'examen que j'espère publier bientôt : je me borne à vous dire : au lieu de la formule A,HS. $(HO)^{23}$ donnée par l'auteur, on a $(HO)^{20}$ ou ^{22}, ^{24}, ^{26}. suivant les poids de A. et *d'après les analyses* de de Forcrand.

En un mot j'ai pu dire, sans exagérer : *La chimie classique est un immense gâchis* !

Je m'arrête : nous verrons, dans la séance prochaine, la Théorie générale au point de vue, non plus de la critique (toujours pénible malgré son absolue certitude), mais de la puissance d'investigation dont elle arme la chimie, de la netteté de marche qu'elle assure aux découvertes les plus utiles.

5e LECON

SOMMAIRE. — Sécurité des recherches faites avec les indications de la Théorie générale. Découverte de HUIT acides nouveaux dans une action qu'on croyait entièrement connue ; l'action de I et BaO. S^2O^2 (par Maumené).— Combustions incomplètes. Productions d'alcools, etc, dans ces combustions — (par Maumené.)

Mesdames, Messieurs,

Aujourd'hui nous allons démontrer, ce qui vous paraît peu nécessaire, j'ose le croire, la sécurité dont le chimiste est assuré dans ses recherches de découvertes par la Théorie générale. — Cela doit vous paraître peu nécessaire, je le répète, car vous ne pouvez plus douter de la précision de nos études, ni de la sûreté du parcours dans le champ bien entier de toute action chimique, *pourvu que l'examen théorique*, fait à l'avance pour nous tracer les conditions expérimentales, *soit appuyé sur la mesure exacte des proportions de tous les corps employés* pour chaque action.

Au premier rang des preuves dont je suis heureux de vous offrir le résumé, vient la découverte de huit acides nouveaux dans une action déjà étudiée par deux chimistes habiles, action dont on croyait connaître tous les termes. Voici comment la Théorie générale m'a conduit à ce résultat si important.

Action de l'iode et du disulfubate (hyposulfite) de baryte

Les deux corps ont donné, comme on sait, à Fordos et Gelis le tétrasulféate (tetrathionate) de baryte, l'action a paru simple et conforme à l'équation



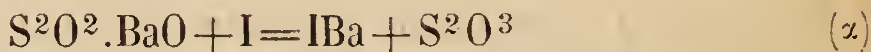
$$I + 2S^2O^2.BaO = IBa + S^4O^5BaO \ldots (FG)$$

pour la plupart des chimistes cette production semble même la seule possible entre les deux corps dont l'action serait ainsi *totalement* connue.

La Théorie générale montre, au contraire, que les résultats vrais sont presque tous ignorés ; l'action réelle peut fournir un grand nombre de produits ; le seul connu, l'acide Fordos-Gelis n'est pas celui de l'action normale. Celle-ci doit être et est accompagnée ou suivie, d'autres actions lorsqu'on emploie un excès, ou d'iode, ou de disulfubate.

On a : $S^2O^2.BaO = 124.5 \qquad I = 127$

[M] $\qquad n = \frac{127}{124.5} = 1{,}02$ nous pouvons prendre 1.00



$$S^2O^2.BaO + I = IBa + S^2O^3 \qquad (\alpha)$$

Telle est l'action *normale* des deux corps. — L'expérience vérifie-t-elle cette indication théorique ? oui parfaitement, comme je vais vous le dire.

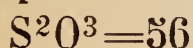
J'ai opéré de deux manières : tantôt j'ai employé de l'iode en cristaux ; on peut réussir avec une pulvérisation très fine : mais il vaut mieux dissoudre l'iode dans l'iodure de baryum (dont il se forme une quantité dans l'action et dont on n'a par conséquent rien à craindre) ce moyen nous a servi très utilement

Il convient d'opérer dans mon mélangeur (Théorie générale

p. 510) instrument dont vous me permettrez de vous recommander très chaleureusement l'emploi (1) — on met dans une carafe le disulfubate de baryte avec de l'eau distillée ; puis on fait tourner l'agitateur et on fait couler doucement l'iode (dissout dans IBa). la décoloration est immédiate, d'abord, puis un peu plus lente à la fin. Aussitôt l'équivalent d'iode ajouté, on neutralise la liqueur, *très acide*, avec de la soude, ce qui donne presque exactement INa et $S^2O^3.BaO$ — *il faut éviter avec grand soin la lumière solaire.*

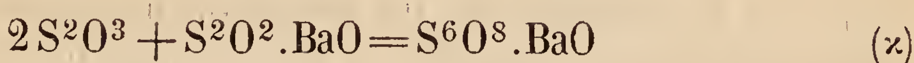
Le sel de baryte est neutre, décolorant à un très haut degré : il me paraît identique à l'hydrosulfite de Schutzenberger, son analyse correspond à S^2O^3 nous y reviendrons tout à l'heure.

Si au lieu de neutraliser l'acide, on veut examiner son action avec un excès de disulfubate de baryte, on exécute l'expérience d'après l'indication suivante :



$S^2O^3 = 56$

$$\boxed{M} \quad n = \frac{124.5}{56} = 2,22 \text{ soit, pour simplifier } 2.00$$



$$2S^2O^3 + S^2O^2.BaO = S^6O^8.BaO \qquad (\alpha)$$

D'après cette équation, $2S^2O^3$ peuvent agir avec 1 $S^2O^2.BaO$; et puisque dans l'action (α) nous n'avons pas plus d'1 S^2O^3 il est facile de voir ce qui convient pour arriver d'un seul coup à l'équation (α); il faut employer $3S^2O^2BaO$ pour 2I ou ce qui revient au même $^2/_3$ I pour 1 $S^2O^2.BaO$.

Cette expérience réussit très bien dans le mélangeur, les deux corps en agissant ne font pas disparaître immédiatement, comme je vous le disais tout à l'heure, la teinte jaune de l'iode, cette

(1) L'instrument nous a montré sa valeur pour la préparation même du sel de baryte. Dans les ballons à la manière ordinaire, le mélange du disulfubate de soude avec le diétate (acétate) de baryte, prend, malgré les plus vives secousses, un état grenu tel que l'alcool passe au travers avec une extrême facilité — préparé dans notre mélangeur il devient argiloide. L'alcool ne le traverse plus.

teinte énormément diminuée finit par disparaître en quelques instants et la carafe contient alors un sel très blanc très peu soluble; le $S^6O^8.BaO$. Il ne se produit ni SO^2 ni dépôt de S.

Le précipité blanc lavé rapidement sur le filtre avec un peu d'eau distillée froide est bien l'*hexasulfHate* de Baryte pur.

L'analyse peut être faite par la méthode Fordos et Gelis, on sature une certaine quantité d'eau distillée en la faisant passer froide à plusieurs reprises au travers de la masse du sel barytique bien lavé. La dissolution claire est traitée par le chlore, *dans l'obscurité*, en agitant : quand l'excès de chlore est établi, tout l'acide est oxydé par l'oxygène de l'eau, S^6O^8 fournit S^6O^{18} ou $6SO^3$. L'un de ces six équivalents se trouve immédiatement précipité par la baryte du sel analysé ; on verse le sulfate sur un filtre, on le lave très soigneusement, on le fait sécher et on le calcine. Le poids de ce premier sulfate donne à la fois la baryte du sel et une partie du soufre (celui de ce sulfate lui-même) contenu dans l'acide nouveau. Le reste de ce soufre est à l'état d'acide sulfurique dans la liqueur filtrée ; on l'évalue facilement en versant de l'acétate ou de l'azotate de baryte dans la liqueur. Il en résulte un deuxième poids de sulfate de baryte dont le rapport avec le premier fait connaître le nombre total des équivalents du soufre.

Ce rapport est toujours très exactement : : 5 : 1

Voici les résultats obtenus dans quelques unes des analyses — toutes très concordantes :

		gr.	
I	Premier sulfate de baryte	0.044	
	Deuxième	0.219	$44 \times 5 = 220$
	Richesse acide 15.08		
II	Premier sulfate de baryte	0.073	
	Deuxième	0.376	$73 \times 5 = 375$
	Richesse acide 15.17		
III	Premier sulfate de baryte	0.192	
	Deuxième	0.964	$192 \times 5 = 960$
	Richesse acide 15,11		

La richesse acide sert à connaître indirectement l'oxygène uni au soufre, connaissant le nombre total des équivalents de soufre et le poids de baryte correspondant, on peut calculer par différence le poids d'oxygène, en déduisant les deux poids de celui du sel, analysé, bien sec. Mais il est difficile de connaître ce poids pour un sel peu stable, même dans l'eau, ce qui rend préférable la détermination immédiate de la richesse acide du liquide après l'action du chlore. En effet l'action *totale* est exprimée par l'équation



$$S^6O^8.BaO + 10Cl + 10HO = 10ClH + 5SO^3 + BaO.SO^3$$

la force acide est donc 15 fois celle indiquée par le premier sulfate de baryte recueilli. Vous le voyez, elle ne dépasse jamais ce chiffre, à moins de négligence et d'exposition du liquide au soleil pendant le passage du chlore, vous savez pourquoi.

On obtient les hexasulHates de potasse et de soude en traitant le sel de baryte, immédiatement par le sulfate de l'une ou l'autre de ces bases et laissant agir quelques heures dans un endroit obscur à + 30° ou 40.

On filtre, puis on fait évaporer sous une cloche recouvrant en même temps un vase d'acide sulfurique concentré.

Le sel de soude offre de beaux cristaux extrêmement limpides dont l'analyse correspond à $S^6O^8.NaO.(HO)^8$ (1)

Le sel d'argent est d'une instabilité remarquable : même dans des liqueurs très étendues on le voit passer du blanc au noir avec une rapidité presque assez grande pour ne pas laisser saisir les nuances jaune et brune intermédiaires : la liqueur devient très acide par SO^2 pur

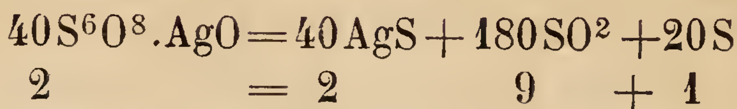
$$\boxed{M} \quad n = \frac{160}{116} = \frac{40}{29}$$

$$29S^6O^8 + 40AgO = 40AgS + S^{134}O^{272}$$

(1) Je donne la quaniité d'eau telle que l'analyse a pu la fournir : c.-à-d. pour un sel dont la dessiccation est presque impossible : mais il est certainement plus faible $S^6O^8NaO = 191$ dont le $\frac{1}{3}$ est 63,7, c'est donc 7HO, à très peu près.

les $11 S^6O^8$ absorbent 4 des 272 et donnent $2SO^2+20S$.
$44SO^2$

ou en somme :



$$40S^6O^8.AgO = 40AgS + 180SO^2 + 20S$$
$$2 \quad = 2 \quad 9 \quad + 1$$

Le temps ne m'a pas permis de terminer la recherche des autres acides, dont quelques uns sont très instables.

Une troisième action peut suivre celle dont nous venons de démontrer la réalité.



$$S^6O^8.BaO = 236.5$$

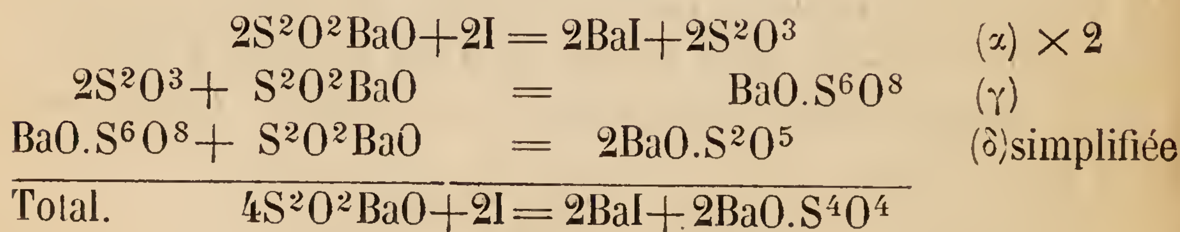
$$\overline{|M|} \quad n = \frac{236.5}{124.5} = 1.90 \text{ ou } \frac{19}{10}$$



$$19BaO.S^2O^2 + 10BaO.S^6O^8 = 20BaO.S^4O^5. + 9BaO,S^2O^2 \qquad (\delta)$$

équation *nécessaire* par plusieurs raisons théoriques :
1° parce que l'action de $BaO.S^2O^2$ avec $BaO.S^6O^8$ est aussi complète que possible avec des équivalents égaux, 10 et 10.
2° parce que S^4O^5 offre 2 poids $S^4=64, O^5=40$, dont le rapport est très voisin de $\frac{3}{5}$; 64 divisé par 5=12,8 ∽ 40 divisé par 3=13,3
3° $S^4O^5=104$ BaO.=76.5 et le sel en se formant dans l'eau peut avec 3HO=27 former des poids égaux.

C'est donc par l'action tertiaire que le sel de Fordos et Gelis prend naissance. On a :



$$2S^2O^2BaO + 2I = 2BaI + 2S^2O^3 \qquad (\alpha) \times 2$$
$$2S^2O^3 + S^2O^2BaO = BaO.S^6O^8 \qquad (\gamma)$$
$$BaO.S^6O^8 + S^2O^2BaO = 2BaO.S^2O^5 \qquad (\delta) \text{simplifiée}$$
$$\text{Total.} \quad 4S^2O^2BaO + 2I = 2BaI + 2BaO.S^4O^4$$

Ce qui est l'équation même de Fordos et Gelis avec tous les termes multipliés par 2.

Je ne saurais trop vous le répéter, si la Théorie générale pouvait nous exposer à l'erreur, la somme des trois équations n'aurait presque jamais un accord, même imparfait, avec l'expérience : l'accord est TOUJOURS, sans la moindre exception, des plus parfaits.

Le sel de Fordos et Felis peut être obtenu plus facilement : mais il n'est pas plus stable que ceux dont la Théorie m'a fait découvrir l'existence.

Pour ne pas abuser de votre temps, je me borne à vous signaler d'abord une 4e action pouvant donner S^3O^3 et S^2O^4 à la fois, puis une 5e action dans laquelle se reproduit S^2O^3, mais accompagné d'un acide on ne peut plus remarquable si sa stabilité permet bien de l'obtenir, S^3O^2.

Ce qui est tout, avec un excès de $BaO.S^2O^2$.

Mais d'autres actions se produisent avec un excès d'iode : elles donnenl 4 acides S^6O^9 ∿ S^4O^6 ∿ S^3O^4 et S^3O^3.
dont le dernier a été déjà signalé dans la 4e action avec excès du sel de baryte.

En résumé l'action de l'iode et du disulfubate de baryte produit

avec excès de disulfubate	avec excès d'iode
S^2O^3	S^6O^9
S^6O^8	S^4O^6
S^4O^5	S^3O^4
S^3O^3	S^3O^3
S^2O^4	
S^3O^2	

c.-à-d. 9 acides distincts puisque S^3O^3 est formé dans les 2 séries — S^2O^3 formé deux fois dans la première — et S^2O^4 est probablement l'acide observé depuis, le *metasulfureux* (je le nommerai *disulfudique.*)

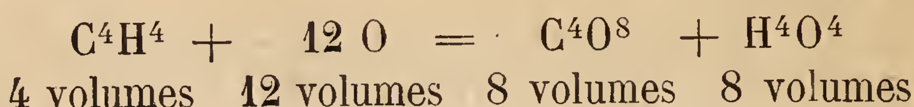
des 9 acides 1 seul avait été reconnu S^4O^5.— La Théorie générale fait connaître les HUIT autres.

Presque en même temps elle m'a permis d'ouvrir à la science un champ des plus vastes et des plus faciles, celui des combustions incomplètes. Je puis vous en donner l'idée en peu de mots.

Lorsqu'on fait bruler un gaz dans l'oxygène, on se préoccupe en général de la combustion complète ou en d'autres termes de l'entière oxydation de tous ses éléments simples.

Brûle-t-on le gaz principal du mélange employé pour l'éclairage le *diène* C^4H^4 (permettez moi de ne lui donner aucun de ses

noms ordinaires gaz oléfiant, bicarbure d'hydrogène, éthylène, etc.) on représente la combustion complète par une équation.



$$\underset{4\text{ volumes}}{C^4H^4} + \underset{12\text{ volumes}}{12\,O} = \underset{8\text{ volumes}}{C^4O^8} + \underset{8\text{ volumes}}{H^4O^4}$$

équation très exacte, (celle-là) pour les poids et pour les volumes.

Mais, tout le monde le sait, la combustion complète dont il s'agit ne se produit pas dans les appareils ordinaires et dans l'air, l'hydrogène est brûlé de préférence, mais pas toujours entier : le carbone brûle en très petite partie ; la lumière, vous le savez, est due à la majeure partie séparée faute d'oxygène. — La combustion est incomplète.

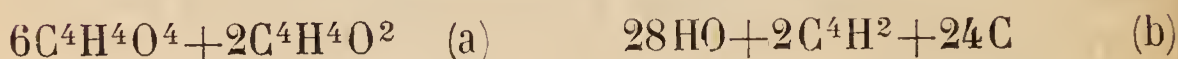
Comment sont réellement brulés l'hydrogène et le carbone ? c'est une question dont l'importance n'a pas besoin de vous être signalée. Vous sentez aussi bien, j'ose le croire, que la Théorie générale peut la résoudre comme toutes les autres.

En effet l'inflammation du diène, même dans de l'oxygène pur plus ou moins abondant, doit commencer en toute circonstance par une action de mélange et par conséquent à *poids égaux*. On a :



$$C^4H^4 = 28 \qquad O = 8$$

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{28}{8} \qquad 28\,O + 8\,C^4H^4 =$$



$$6C^4H^4O^4 + 2C^4H^4O^2 \quad (a) \qquad 28\,HO + 2C^4H^2 + 24\,C \quad (b)$$

la combustion peut avoir lieu dans deux conditions : ou à une température relativement basse, elle est représentée par l'équation (a) ; ou à une température plus haute ce qui représente l'équation (b).

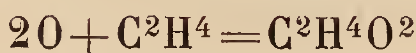
Les faits sont, vous le voyez, absolument d'accord avec les indications théoriques.

Entrez vous dans une cuisine où le gaz *brûle mal*, ce qui arrive aussi dans les Laboratoires, vous êtes de suite averti par une odeur caractéristique, l'odeur du mélange d'acide diédique (acétique) et de *bioxyde de diène* (*aldehyde*). Il est facile de

recueillir ces produits avec l'appareil décrit p. 279 de mon Livre Brulez vous *mieux* le gaz, c.-à-d. dans une éprouvette où la chaleur des parties brûlées porte d'autres parties à une température très haute? vous recueillez le gaz dibène C^4H^2 en abondance.

Une conséquence très remarquable c'est la production d'alcool monénique (méthylique) dans la combustion incomplète du gaz monhy drobène C^2H^4. on a : $C^2H^4=16$

$$\boxed{M} \qquad n = \frac{16}{8} = 2.000$$



$$2O + C^2H^4 = C^2H^4O^2$$

J'ai fait construire l'appareil dont je viens de parler pour vérifier cette indication théorique et je n'ai vraiment pas à vous le dire elle a été parfaitement réalisée, on sent l'odeur douce de l'alcool pur ; et, avec une huitaine de litres de C^2H^4, on peut recueillir assez d'alcool pour en faire l'éther monhydraédique (oxalique) ce qui ne laisse pas de doute.

On peut obtenir.

l'alcool $C^4H^4(HO)^2$ par la combustion du C^4H^6
par celle de l'éther $C^2HO^4.C^8H^8$
le glycol $C^4H^2(HO)^4$ par la combustion de C^4H^6
l'alcool par la combustion de $C^{10}H^{10}O^4C^8H^8$
l'alcool $C^8H^8(HO)^2$ par la même et celle de $C^{10}H^{10}(HO)^2$

Il ne m'a pas encore été possible, faute de temps, de faire ces vérifications, et toutes celles des actions innombrables que l'on peut prévoir.

On peut étudier les combustions dans le chlore et un assez grand nombre de vapeurs ; j'ai donné dans mon petit traité de chimie p. 241, le dessin de l'appareil que j'ai fait construire pour ces études.

6e LEÇON.

SOMMAIRE. — Découverte de la composition réelle des *Hydrates*, par Maumené Hydrate *normal* de Baryte $BaO.(HO)^{8.5}$ — Hydrate fondu au rouge $BaO(HO)^{1.214}$. Hydrate intermédiaire $BaO(HO)^{2.83}$. Hydrate de Strontiane $SrO(HO)^{9.59}$ — Hydrate fondu au rouge $SrO\cdot(HO)^{0.821}$. Hydrate *normal* de Potasse $KO(HO)^{5.222}$.. Hydrate de second ordre $KO(HO)^{3.133}$ Hydrate fondu au rouge $KO(HO)^{1.205}$ — à la chaleur blanche $KO(HO)^{0.746}$.

Mesdames, Messieurs,

La théorie générale m'a conduit plus récemment à une autre découverte de la plus haute importance. — Un grand nombre de corps, de toute nature, peuvent s'unir avec l'eau pour former des composés désignés sous le nom d'hydrates (1), par une sorte de fatalité, des milliers d'hydrates donnent à l'analyse presque exactement l'équivalent d'eau pour l'équivalent du corps hydraté. Les chimistes ont été entrainés à voir dans ces faits une loi générale applicable aux corps de la nature la plus diverse

Acides	A.HO	chlorures	MCl.HO
Bases	B.HO	sulfures	MS.HO
Sels	S.HO	composés organiques	X.HO

Demandez-vous, je vous prie, si cette prétendue loi générale n'est pas une évidente impossibilité, même *a priori*? — Les corps les plus divers, simples ou composés, pourraient tous former avec l'eau cet hydrate *universel* composé toujours d'1 équivalent du corps et 1 d'eau. C'est impossible et presque absurde.

(1) C'est une des qualifications les plus vicieuses, hydrates vient de la pensée de considérer l'eau comme un acide — l'acide hydrique. L'acide sulfurique ordinaire est un hydrate dans lequel HO est l'*acide* et SO^3 la *base*.

J'avais signalé cette impossibilité, dans mon livre, en citant la composition d'un grand nombre d'hydrates, très différents de l'hydrate à 1HO, d'après beaucoup de chimistes et d'après moi-même (p. 247 et suivantes). Mais j'ai fait dernièrement des expériences nombreuses et très-soignées, sur les hydrates de baryte, de strontiane, de potasse et de soude; ces expériences ont démontré l'existence de plusieurs hydrates nouveaux et elles ont, surtout, montré que l'hydrate de 1HO n'existe pour aucune des 4 bases; *ne peut même exister*; que les seuls hydrates *réels*, cristallisables, sont tous conformes aux indications de la théorie générale, et n'ont jamais la formule MO.HO.

Ces faits sont des conséquences tellement importantes que je vais vous en présenter le tableau.

La première étude a été celle des hydrates de baryte. Vous connaissez parfaitement l'hydrate bien cristallisé qui se dépose lorsqu'on prépare de l'eau de baryte concentrée. Plusieurs chimistes en ont tenté l'analyse; mais aucun ne s'est préoccupé suffisamment de mettre l'hydrate en état de *sécheresse* exacte. On ne sort pas de la vérité en disant que l'importance d'une telle production n'était pas du tout appréciée. Les analyses ont donné tantôt 8, tantôt 9 et même 10 HO.

Pour vérifier les indications de la théorie générale, il était indispensable de bien mettre l'hydrate en état défini, de le sécher exactement sans dépasser le terme, et cela m'a paru ne pouvoir se faire sans l'emploi d'une méthode nouvelle. J'ai fait sécher les cristaux d'hydrate en les abandonnant sous une cloche auprès d'une masse au moins vingt fois plus grande du même hydrate *calciné sans le fondre*. Les cristaux parfaitement limpides et exempts de carbonate présentent un poids invariable plusieurs jours de suite.

L'analyse donne alors pour l'eau 50.00 très exactement. Il faut pour s'en assurer doser BaO soit par l'acide sulfurique soit par la chaleur; en tenant compte, dans ce second procédé, de la *véritable composition de l'hydrate fondu au rouge*.

Par l'acide sulfurique on trouve :

Cristaux d'hydrate secs	$BaO.SO^3$	BaO en centièmes
1gr045	0.797	50.08
3. 414	2.601	50.03
2. 635	2.004	49.94
		150.05 moy. 50.017

Par la chaleur on arrive au même résultat; mais en calculant BaO dans l'hydrate fondu au rouge, d'après sa formule vraie $(BaO)^9(HO)^{\frac{76.5}{7}}$ ou $BaO.(HO)^{1.214}$ voici quelques unes des analyses qui établissent cette formule:

Cristaux fondus au rouge	$BaO.SO^3$	BaO en centièmes
1gr477	1.868	87.49
0. 929	1.236	87.56
2. 368	3.152	87.41
		146 moy. 87.49

le pourcentage théorique est 87.50.

Voici les principaux résultats d'un grand nombre d'expérience concordantes:

Cristaux secs	Résidu au rouge	BaO en centièmes
3.299	1.886	49.66
1.312	0.748	49.89
4 541	2.598	50.06
2.044	1.160	50.02
6.392	3.659	50.09
		249.72

moyenne 49.944

Ces résultats s'accordent aussi bien qu'on peut le désirer avec les indications théoriques.

Entre l'hydrate normal $(BaO)^9(HO)^{76.5}$ ou $BaO(HO)^{8.5}$

et l'hydrate fondu au rouge $(BaO)^9(HO)^{\frac{76.5}{7}}$ $BaO(HO)^{1.214}$

il doit exister $(BaO)^9(HO)^{\frac{76.5}{3}}$ $BaO(HO)^{2.83}$

J'ai obtenu cet hydrate par la méthode indiquée; les cristaux placés sous une cloche, avec 8 ou 10 fois leur poids d'hydrate fondu au rouge, deviennent opaques et se réduisent en quelques jours à un poids constant, — l'analyse donne 2,826 2,834 HO.

Un peu plus tard j'ai fait l'étude très attentive des hydrates de strontiane: on trouve dans le commerce un hydrate facile à purifier; on l'obtient en beaux cristaux comme l'hydrate de baryte et il est d'ailleurs très aisé de le préparer avec SrO provenant de la calcination soit de l'azotate soit du carbonate. On peut l'amener à un état bien défini par la méthode indiquée plus haut; les cristaux ne tachent plus le papier; on les pulvérise dans l'air sec sans changement de poids; ils sont préparés pour une analyse correcte.

Il est naturel de s'attendre à les trouver, comme ceux de BaO, avec les poids égaux de strontiane et d'eau, mais leur composition n'est pas celle de l'hydrate normal $(SrO)^9(HO)^{51.75}$ elle répond à l'hydrate secondaire à excès d'eau représenté par SrO $(HO^{9.583})$.

Cristaux secs	Perte au rouge	Eau en équivalents
4.324	2.703	9.588 HO
3.915	2.449	9.606
7.211	4.506	9.578
		1772 moy. 9.591

le calcul donne 9.583

Pourquoi n'a-t-on pas l'hydrate normal? on ne peut en douter, c'est à cause du grand excès d'eau dans lequel se dépose l'hydrate peu soluble; on l'obtiendra sans doute en vases fermés et à une température un peu haute.

Mais les cristaux fournissent une preuve de plus de la certitude théorique. On peut les chauffer et leur enlever beaucoup d'eau *sans les fondre;* on les amène à un état qui reste absolument le même *après la fusion.*

Voici, par exemple, un de ces résultats:

Une certaine quantité de cristaux secs, chauffés avec précaution sans en fondre la moindre parcelle a été réduite, au rouge som-

bre, à 8 gr. 085 on l'a fait fondre ensuite, ce qui n'a pas diminué le poids de plus de 0.003. On avait encore 8.092. Plusieurs expériences de ce genre n'ont jamais donné plus de 0.007 de différence même en agissant sur 10 grammes.

L'hydrate fondu est cristallin, en moins grandes lames que celui de BaO, soumis à la chaleur blanche il devient anhydre. Voici la perte :

6gr681	ont perdu 0,833	ou	0.819 équivalents
8. 508	1.048		0.808
4. 287	0.537		0.823
8. 092	1.009		0.819
10. 121	1.260		0.818
			87 moy. 8.174

Le calcul théorique conduit à 0.821 $(SrO)^9(HO)\frac{51.75}{7}$ revient à $SrO(HO)^{0.821}$.

Veuillez le remarquer, Mesdames, Messieurs, nous trouvons

Hydrate de BaO fondu au rouge $(HO)^{1.214}$
Hydrate de SrO $(HO)^{0.821}$

avec les mêmes causes d'erreur dans les deux cas.

Venons maintenant aux hydrates de potasse :

L'hydrate normal $(KO)^9(HO)^{47}$ a été préparé en 1796 par Lowitz chimiste russe qui a su l'obtenir en cristaux et les décrire exactement : ce sont des octaèdres en groupes (Annales de chimie XXII, 26) — En effet les groupes rappellent ceux du silicium.

Lowitz n'a pas pu faire l'analyse exacte de ces cristaux ; il donne un seul résultat : 43 pour cent d'eau de cristallisation. Mais ce résultat exprime la perte au rouge en admettant pour le résidu l'état de potasse anhydre KO ce que tout le monde croyait alors. — Toutefois Lowitz eut l'habileté de distinguer un autre hydrate formé, par la même dissolution très concentrée, lorsque au lieu de la faire lentement revenir à la température ordinaire, on détermine sa cristallisation à chaud. Il a obtenu dans ce cas « des lames extraordinairement grandes, minces, tétragones rectangles » et

il établit que ces lames n'ont pas la composition des octaèdres, non par l'analyse (ni par la perte au rouge dont il ne parle pas) mais en faisant observer que ces lames en se dissolvant dans l'eau « produisent une chaleur assez considérable » tandis que les octaèdres font descendre la température presque à 0° (p. 298). — le seul renseignement ajouté par Lowitz est celui-ci : les cristaux de l'une et l'autre forme donnent en les faisant fondre « à l'incandescence dans un creuset bien propre » une pierre à cautère d'une blancheur parfaite extrêmement caustique et déliquescente.

Van Mons, en rendant compte du travail de Lowitz ajoute : on obtient les cristaux avec la potasse du commerce jusqu'aux dernières gouttes.

Quarante années plus tard, Ph. Walter qui avait connaissance du travail de Lowitz a reproduit les cristaux et en a fait l'analyse, après dessiccation par l'acide sulfurique. Les cristaux secs pesés rapidement ont été dissous dans l'eau et changés en chlorure par l'acide chlorhydrique étendu : le chlorure évaporé dans un vase en platine couvert, puis chauffé jusqu'au rouge sombre a été pesé. Deux analyses de deux échantillons différents ont été d'une concordance assez grande pour permettre à Walter de donner seulement les nombres de l'une d'elles.

4 gr. 065 de cristaux est donné 3 gr. 207 de chlorure correspondant à 2.028 KO

d'où résulte pour l'eau de cristallisation le poids 2.037

bien évidemment des *poids égaux*. Cet accord avec la théorie générale dans des expériences faites en 1836, vingt-huit ans avant la publication de cette théorie, peut vous être présenté sans commentaire. Et *ce qui* ne vous frappera pas moins, c'est l'erreur d'interprétation commise par Walter imbu des idées classiques au lieu de s'en tenir à ses analyses et d'en tirer la conséquence naturelle, c.-à-d. la formule $(KO)^9(HO)^{47}$ ou $KO(HO)^{5.222}$

Ce chimiste s'accusant d'une erreur qu'il n'avait pas commise, d'une absorption d'eau très forte pendant la pesée, n'hésita pas à

corriger cette erreur prétendue, et à prendre $(HO)^{5\cdots}$ en nombre rond. Veuillez jeter les yeux sur ce tableau.

	Calcul pour 5HO	Calcul pour 5,222...	Analyse de Walter
KO	51.09	50.00	49.90
HO	48.91	50.00	50.10
	100.00	100.00	100.00

et vous serez bien convaincu de l'*erreur* d'*interprétation*, il faut corriger les résultats de $\frac{1}{41.91}$ et certainement Walter n'a pas laissé ses cristaux prendre tant d'eau.

J'ai repris cette étude avec tout le soin que vous pouvez comprendre. Avec de la potasse très pure j'ai d'abord vérifié les indications de Lowitz. — Il est facile de titrer cette potasse, d'ajouter un peu moins d'eau que le poids égal et de faire le mélange à l'abri de l'air ; il se dégage assez de chaleur pour donner la dissolution complète et, par refroidissement, on obtient de magnifiques cristaux, rappelant les chapelets de silicium.

Ces cristaux desséchés par ma méthode (séjour sous une cloche à côté d'une masse de potasse fondue au rouge très sombre) présentent un poids bien constant lorsqu'on les pèse plusieurs jours de suite entre deux verres de montre ajustés ou dans un tube muni de son bouchon. L'analyse est facile : on les neutralise par un acide normal (80 gr. $SO^3 = 1000^{c.c.}$) très soigneusement titré en $BaO.SO^3$. On trouve ainsi :

Pour 1 éq. KO	5,224	équiv. HO
	5,226	
	5,222	
	5.223	

le calcul 5.222 est donc parfaitement vérifié. Walter avait fait des analyses exactes.

Toutefois j'ai cru devoir, en raison de l'extrême importance du sujet, dessécher les cristaux par une *autre méthode*. Après les avoir introduits dans un vase conique, fermé d'un bouchon à 2 trous dans lesquels on loge 2 tubes en verre disposés pour laisser passer un courant d'air pur et sec, on a mis le vase dans

un bain d'eau salée, de manière à chauffer les cristaux jusqu'à 104° ou 105, ce qui suffit pour les mettre promptement en fusion aqueuse et ensuite pour leur faire perdre l'eau excédante, avec l'aide du courant d'air. Cette méthode est très sûre ; on amène l'hydrate à un poids constant, sans variation aucune pendant plusieurs jours, avec cet avantage de pouvoir le peser sans embarras et de le titrer dans le vase même.

On obtient ainsi des résultats d'une concordance absolue avec ceux de la méthode précédente, (la masse refroidie est cristallisée). L'hydrate normal de potasse existe donc bien avec la formule (KO)(HO).

Walter n'a pas préparé les autres cristaux signalés par Lowitz, ceux qui se produisent dans la liqueur chaude. — Il est pourtant facile de les obtenir ; il suffit de verser la dissolution très-concentrée, d'un bain d'eau bouillante, où il est bon de la réchauffer dans une capsule en porcelaine ; immédiatement une croûte cristalline se forme et devient la base d'une abondante cristallisation toute en lames très minces rectangulaires, entrecroisées et rappelant le chlorate de potasse ou le décilène (naphtaline). — Ces cristaux comme l'a très justement affirmé Lowitz dégagent de la chaleur avec l'eau. J'ai trouvé pour 32 gr. 51 mêlés avec 20[1] d'eau, l'élévation de +17°45.

Ce dégagement de chaleur prouve une composition différente de celle des octaèdres : en effet les nouveaux cristaux séchés par la méthode de l'hydrate fondu au rouge sombre ont montré par l'analyse la composition suivante :

Pour 1 KO	3,15	éq. de HO
	3,16	
	3,14	

D'après la théorie générale on doit avoir 3.133, c.-à-d. $5.222 \times \frac{3}{5}$.

Les deux hydrates cristallisés dont nous venons de parler chauffés au creuset d'argent fondent au rouge sombre, laissent dégager de l'eau en grosses bulles de vapeur d'abord, puis en bulles très fines, avec entraînement de goutelettes liquides et de vapeurs de

l'hydrate restant : cet hydrate ne perd jamais toute son eau, ne devient pas solide et n'éprouve pas la fusion ignée proprement dite.

Il s'agissait maintenant d'établir la composition vraie de la potasse fondue.

Les chimistes admettent la formule KO.HO. Je regrette de ne pouvoir discuter les analyses qui ont paru donner cette formule : mais il est bien plus utile de vous présenter les résultats de mes expériences.

Dès les premiers moments de la fusion, avec grosses bulles de vapeur d'eau, la température étant encore relativement basse, l'hydrate conserve une quantité d'eau très supérieure à celle de la formule KO.HO. Cette quantité s'affaiblit à mesure de l'augmentation de la chaleur ; mais, même au rouge visible en plein jour, elle ne cesse de dépasser l'équivalent d'une fraction considérable, d'un tiers à peu près. On trouve successivement.

pour 1 éq. KO	1.549	éq. HO
	1.399	
	1.332	
	1.325	
	1.299	

Ces nombres sont loin de la formule de Berzelius ; mais il faut bien se rendre à l'évidence et reconnaître une erreur indéniable après les analyses très attentives dont vous voyez le résultat, et facilement explicable d'ailleurs par ces analyses mêmes ; ni Berzélius ni personne autre n'avait senti la nécessité de caractériser un état défini de l'hydrate.

Cet état défini je suis parvenu à l'obtenir par la cristallisation. Nous avons fait fondre une masse un peu grande de potasse pure, 400 à 500 gr. par exemple et nous avons laissé refroidir cette masse avec une grande lenteur. On peut alors agir comme pour une cristallisation de soufre ; les apparences sont à peu près les mêmes ; croute cristalline très adhérente au creuset (en argent) prismes aiguillés transparents et presque jaunes à cause de la chaleur. Quand la partie fluide est égouttée, on pèse le creuset

avec son couvercle, de manière à prendre le poids au moment du refroidissement à peine complet, moment où les cristaux ne peuvent absorber d'eau et on fait dissoudre tout le contenu dans une assez grande quantité d'eau pure on mesure le volume de la solution et on titre des parties connues, toujours au moyen de l'acide sulfurique. On trouve ainsi :

Pour 1 éq. KO	1.208	éq. HO
	1.204	
	1.209	
	1.206	
	1.208	

C'est le deuxième hydrate du second ordre contenant

$$5.222 \times \frac{3}{13} = 1.205$$

Enfin, j'ai soumis l'hydrate au rouge blanc dans un creuset en platine. Le métal est attaqué comme vous le savez, malgré toutes les précautions ; mais en déduisant du poids de l'hydrate, tel qu'il reste dans le creuset la petite quantité d'oxyde de platine séparable par le filtre, ou par simple dépôt avec lavages à l'eau bouillante et décantations, on trouve

pour 1 éq. KO	0.801	éq. HO
	0.799	
	0.748	

hydrate qui répond à la troisième formule

$$5.222\cdots \times \frac{1}{7} = 0{,}746 \text{ éq. HO}$$

On conçoit aisément d'après ce qui précède combien les potasses fendues peuvent varier de composition. Celles qui sont préparées dans le creuset en argent contiennent *au moins* 1,205 équivalents d'eau.

Aucun des hydrates ne possède la composition KO.HO.



7e LEÇON

SOMMAIRE. — Hydrate normal de Soude NaO(HO) $^{3 \cdot 444}$ Hydrate de second ordre NaO $(HO)^{2 \cdot 066 \ldots}$

Mesdames, Messieurs,

Ce que nous avons reconnu pour les hydrates de BaO, SrO et KO nous allons le trouver encore pour les hydrates de NaO.

Jusqu'en ces derniers temps on ne connaissait pas plus d'un hydrate de soude cristallisé, ce corps avait été préparé et analysé par Schoene. Pour cette délicate analyse les cristaux avaient été desséchés sur une plaque poreuse — et très probablement sous la cloche à acide sulfurique, — Schoene dit avoir trouvé ainsi, pour l'hydrate, la même composition assignée à l'hydrate de potasse par Walter, 5HO ; permettez-moi de vous le dire, sans plus de commentaire, ce résultat est très éloigné de l'exactitude.

De la soude très pure a été préparée au moyen du sulfate bien pur et de la baryte, en laissant un très léger excès de sulfate. La dissolution filtrée, évaporée d'abord dans le vide, puis à l'air, mais sur un feu assez vif pour la faire bouillir le plus rapidement possible, abandonne peu à peu son sulfate et une quantité de carbonate assez faible. Le liquide très limpide ne contient plus que de l'hydrate à bien peu de chose près pur. Cet hydrate se dépose par refroidissement — on ajoute au besoin un peu d'eau — les cristaux ne ressemblent en rien à ceux de la potasse ; ils sont lamelleux, en feuillets accollés, rappelant certains fers spathiques carbonatés, les lames, très transparentes isolément, prennent par la superposition une apparence un peu laiteuse. — On les a fait sécher par les deux méthodes et, dans les deux cas, l'analyse fournit de la manière la plus nette

1re Méthode (eau seule)

pour 1 éq. NaO	3.446 éq. HO 3.450 3.447 3.448	moyenne 3.445
	2e méthode (Eau salée) 3.444 3.445 3.446	moyenne 3,445

Il est donc impossible de comprendre l'assertion de Schoene. L'hydrate normal $(NaO)^9(HO)^{31}$ revient à NaO $(HO)^{3.444..}$.

J'ai pu obtenir avec la soude un hydrate analogue à celui que Lowitz avait su produire avec la potasse par le contact subit d'un corps froid et de la solution chaude très concentrée, j'ai opéré, soit en versant la solution dans une capsule, comme faisait Lowitz, soit en plongeant, pendant quelques secondes, un flacon plein de solution chaude dans de l'eau froide, on voit paraître, dans les deux cas, une croûte cristalline sur laquelle s'élèvent peu à peu de très beaux prismes, très grands et très limpides. — Les deux hydrates de soude se représentent donc avec des apparences tout à fait dissemblables de celles des deux hydrates de potasse correspondants :

	Normal	Secondaire
Hydrate de potasse	Octaèdres	lames
de soude	lames très minces superposées	prismes très nets

Ce contraste n'a plus lieu dans leur action avec l'eau.

L'hydrate normal de potasse, ou de soude, produit un abaissement de chaleur considérable avec un excès d'eau pourvu toutefois que cet excès ne soit pas très grand.

L'hydrate de second ordre, de potasse ou de soude, dégage une assez forte chaleur dans les mêmes conditions, — celui de soude moins que celui de potasse — 50 gr. 2 mêlés avec 25 d'eau font monter le thermomètre de +20°4 à 40°1.

La composition de l'hydrate de soude dont il s'agit est analogue

à celle de l'hydrate correspondant de potasse : voici les résultats de son analyse.

Pour 1 éq. NaO	2.069 éq. HO
	2.068
	2.069

Le calcul théorique donne : $3.444 \times \frac{3}{5} = 2.0666...$

L'hydrate normal exposé à la chaleur rouge perd de l'eau plus rapidement que celui de potasse et conserve un état défini jusqu'au rouge vif c.-à-d., dans des limites plus étendues. Il cristallise ; mais les cristaux ne se séparent pas aussi nettement que ceux de potasse, dans les mêmes conditions. Cette difficulté n'est pas bien grave, la différence entre les cristaux et le liquide générateur n'étant pas très sensible. Leur analyse donne :

Cristaux aiguillés confus séparés au rouge sombre

pour 1 éq. NaO	1.149 éq. HO	
Liquide générateur	1.149	(moy. de 3)

Le calcul théorique donne $\frac{3\ 144}{3} = 1.148148....$

hydrate chauffé au rouge vif

1.149

Le mémoire contient la description d'une expérience de Darcet relative à la soude fondue au creuset d'argent, bien loin de donner 1HO, cette soude très pure analysée par l'acide sulfurique a donné

pour 1 éq. NaO 1.337 éq. HO

cette proportion était trop forte mais cela tient uniquement aux données du calcul admises à cette époque, — ce qui est à remarquer c'est loin de 1HO.

Lorsqu'on porte l'hydrate à une température très élevée on force l'eau à se dégager davantage et on arrive à un état constant où il ne reste pas plus

pour 1 éq. NaO — de	0,500 éq. HO	
	0,497	
	0,498	moy. 0.499

calc. théorique $(NaO)^2(HO)^7$ ou $NaO.(HO)^{0.492}$

M. Pinchon professeur à Elbeuf a trouvé cette composition dans certaines soudes caustiques commerciales en plaques très dures, le titre de ces produits s'élève à 86 ou 87 centièmes NaO. — D'après la Théorie générale on a 87.5.

M. Pinchon très surpris de cette composition si différente des formules classiques n'hésita pas d'abord à s'accuser d'une erreur qui lui parut indubitable ; mais après vérification spéciale de son acide sulfurique, il employa une autre méthode : il convertit la soude en chlorure et détermina très soigneusement le chlore, tantôt sur un 1 gr.000, tantôt sur 10 gr.

L'équivalent $31+4,428\ (0.492\times 9) = 35,428$
dans le chlorure correspondant il y a 35,500 de chlore.

L'hydrate de soude pur doit donc fournir un poids de chlore un peu plus grand dans le rapport 35.5 à 35.428 ou pour 1.000 d'hydrate 1.002 de chlore.

M. Vinchon a toujours obtenu un peu moins en raison du petit excès d'eau ou des impuretés du produit industriel *qui sont très faibles*, mais la différence n'a pas excédé de trois millièmes.

La soude a offert un hydrate à excès d'eau, cet hydrate serait à $(HO)^8$ en cristaux fusibles à $+6°$ en un liquide de densité 1.405.

Permettez-moi de vous renvoyer à mon mémoire où vous verrez sans peine l'absence de toute garantie pour ces résultats.

En résumé, nous avons pour les hydrates alcalins.

Hydrates normaux

$(KO)^9\ (HO)^{47}$	ou	$KO.\ (HO)^{5.222...}$
$(NaO)^9(HO)^{31}$		$Na.O(HO)^{3.444...}$
$(BaO)^9(HO)^{76.5}$		$BaO.(HO)^{8.5000}$
$(SrO)^9(HO)^{51.75}$		$SrO.(HO)^{5.75}$

Hydrates à excès d'alcali.

$(KO)^9\ (HO)^{47}$	$KO\ (HO)^{5.222...}$
$(KO)^9\ (HO)^{\frac{47}{3}}$	$KO\ (HO)^{1.740740...}$
$(NaO)^9(HO)^{\frac{31}{3}}$	$NaO(HO)^{1.148148...}$
$(NaO)^9(HO)^{\frac{31}{7}}$	$NaO(HO)^{0.492}$

$(NaO)^9(HO)^{31 \times \frac{3}{5}}$	$NaO(HO)^{2.0666...}$
$(BaO)^9(HO)^{\frac{76.5}{7}}$	$NaO(HO)^{1.214}$
$(SrO)^9(HO)^{\frac{51.75}{7}}$	$SrO(HO)^{0.821}$

aucun de ces hydrates ne répond à la formule $(HO)^{1.000}$

Bien plus *il n'est pas possible d'arriver à cette formule.*

Ces faits ne demandent aucun commentaire ; mais ils ont des conséquences dont je vous présenterai le tableau dans la séance prochaine.

En attendant ajoutons que les hydrates d'oxydes innombrables dont on a fait une étude plus ou moins attentive présentent des nombres entièrement d'accord avec la théorie générale quand l'état des hydrates a été bien établi.

Mais ce qui est vrai pour les oxydes l'est aussi pour les acides, les sels et, en un mot, tous les corps. — Je regrette que le cadre de ces leçons ne nous permette pas de vous présenter même une petite partie des détails qui seraient nécessaires.

Souvent l'eau ne produit pas de cristaux : mais on trouve un indice caractéristique de la composition de l'hydrate dans une propriété physique ; par exemple, le maximum de contraction.

$C^2AzH = 27$ le maximum se produit avec $3 \quad HO = 27$
$C^4H^6O^2 = 46$ $\qquad 5... \ HO = 46$

Il en est de même pour tous les corps.

8e LEÇON

Objections possibles et leur réfutation.

Mesdames, Messieurs,

Vous devez être aujourd'hui bien convaincus de l'importance de notre Théorie. Je vous dois cependant, après le rapide tableau de ses avantages, l'examen rapide aussi des objections qu'on a cru pouvoir lui faire.

La première, non par sa valeur, mais par le grand nombre des personnes qui l'ont encouragée, c'est le silence. — Cette objection en est une et peut-être la plus forte de toutes, car elle semble un témoignage raisonné du dédain le plus complet. — Le silence peut venir d'une toute autre cause, l'impuissance de contredire avec justesse une vue nouvelle, absolument différente de toutes les hypothèses acceptées avant elle.

Vous êtes vivement étonnés de la première partie de cette alternative; le dédain, assez complet pour ressembler à celui qu'on témoigne, très justement, aux obstinés chercheurs de la quadrature du cercle, avec le seul aide de la géométrie élémentaire, et surtout à ceux qui ne savent pas comprendre l'impossibilité du mouvement perpétuel, ce dédain-là, je me trompe fort si vous admettez qu'on le montre pour la Théorie que vous connaissez maintenant.

J'ai dû faire de grands efforts pour obtenir l'expression des motifs du silence des hommes haut placés dans l'estime des chimistes. Un seul, un des plus regrettés, Wurtz, a protesté, non contre le silence, c'était impossible, mais contre le dédain, en disant: « Pour moi, M. Maumené, je lis vos *Petites Annales* et j'ai plaisir à reconnaître, comme M. Chevreul, que vous rendez service aux chimistes en attirant leur attention sur la nécessité d'examiner les actions chimiques dans leur ensemble et en ne

négligeant aucun détail. On a tort de ne pas suivre cette marche. Ainsi que vous venez de le dire, les formules n'expriment qu'une partie des actions auxquelles on les rapporte. Il est nécessaire de ne négliger aucun des produits qui prennent naissance dans une action déterminée. »

Ceci m'a été dit par mon illustre confrère le 6 mars 1874 à la Société chimique — dix ans après la première publication de ma Théorie.

A-t-on suivi ce conseil donné par moi, dès 1864, appuyé par Chevreul et Wurtz longtemps après? nous allons le voir tout à l'heure.

Mais permettez-moi d'ajouter un autre témoignage du même excellent confrère, Wurtz qui m'a écrit le 3 janvier 1879 : « Si je diffère avec vous quant au fond de votre Théorie, je reconnais pourtant que vous avez eu une idée grande, et il n'est pas donné à tout le monde d'avoir des idées. »

Ainsi le silence n'est pas du dédain et j'aurais mauvaise grâce à ne pas me déclarer satisfait, heureux même des bons termes de Wurtz.

Maintenant en quoi Wurtz différait-il avec moi quant au fond de la Théorie? Jamais je n'ai pu parvenir à le savoir ni de lui ni de personne.

Non-seulement ce silence est inexplicable; mais il est on ne peut plus nuisible à la science et c'est cela surtout qui me touche (car mon amour propre, dont je ne voudrais pas même parler, est bien hors de cause après la lettre de Wurtz) — Ce qui m'est pénible, intolérable, c'est de voir les chimistes ne pas se servir d'une Théorie dont l'usage faciliterait et assurerait leurs travaux sans nuire aux conceptions qui peuvent flatter leur esprit; d'une Théorie qui, tout exempte d'hypothèse, donne pour la première fois l'explication des actions chimiques entières, avec une précision dont personne ne peut douter maintenant.

Les approbations de Chevreul et de Wurtz n'ont pas été les seules. Plus récemment Berthelot a exprimé la sienne en reproduisant presque textuellement les termes dont je me suis servi dans mon livre et dans mes autres publications :

Il est nécessaire de « s'occuper des transformations simultanées étudier la réaction dans son ensemble. »... « Connaître les RÉACTIONS RÉELLES et non les figures schématiques qu'on est trop porté à y substituer, la connaissance ne devient complète que si l'on présente l'*enchaînement des métamorphoses qui relient entre eux* TOUS LES PRODUITS *observés.* » — Octobre 1882. — J'ai écrit à MM. les Rédacteurs des Annales pour les prier de rappeler ma priorité parce que Berthelot ne me nommait pas, j'ai rendu ma lettre publique et Berthelot a gardé le silence... de l'acquiescement.

Enfin permettez-moi de vous communiquer deux des lettres nombreuses que beaucoup de chimistes m'adressent :

Du 12 *Décembre* 1882. (Suisse).

Rentré à ..... il y a six semaines, j'ai commencé à étudier votre nouvelle « Théorie de l'action chimique » et je ne sais pas ce qui m'étonne le plus, dans cet admirable ouvrage, ou l'audacité des idées, ou la simplicité de cette merveilleuse Théorie. Dès le commencement de mes hautes études je me suis mis à chercher les principes fondamentaux d'une chimie, sans la foule assaillante de toutes ces hypothèses folles et chimériques dont l'une ne sert que pour cacher et soutenir l'impotence de l'autre ; mais les résultats de mes recherches n'étaient pas tels pour servir de base à une nouvelle Théorie chimique ; or ces études m'ont rendu capable d'apprécier l'importance éminente de votre nouvelle Théorie qui rend absolument inutiles toutes les hypothèses de la chimie moderne. A partir du mois de janvier, le magnifique laboratoire qui a été mis à ma disposition me permettra de m'occuper quelques heures chaque jour, de recherches expérimentales sur des questions de chimie scientifique, suivant le vraie chemin de la science dont vous avez fixé la trace dans votre nouvelle Théorie ; mes travaux auront toujours pour but le développement et la propagation de votre admirable Théorie. »

17 *Juin* 1884. (Cincinnati).

Le hasard m'a donné le bonheur de lire votre Théorie générale de l'action chimique. Le livre se trouve dans la grande bibliothèque de cette ville et pendant une semaine je me suis livré à l'étude de votre belle Théorie.... Mes recherches sur .... m'ont obligé de reconnaître que les Théories chimiques étaient tout à fait trop imaginatives et pas assez correctes. Je suis anglais et j'espère rentrer chez moi avant la fin de l'année ; alors je pourrais vous faire visite (1) et m'approfondir sur cette belle question...

Je vous cite ces approbations chaleureuses, Mesdames, Messieurs, pour bien justifier le regret de ne pas voir les chimistes utiliser une arme dont la puissance peut être si grande.

Est-ce parce que la Théorie nouvelle entraîne un abandon complet de chimères doucement caressées pendant de longues années? Mais on a dit avec raison : une Théorie est un bâton dont on se sert tant qu'il est utile et qu'on jette aussitôt qu'on peut le remplacer.

Or la Théorie générale permet de jeter, et bien loin, tous les bâtons dont on essayait de se servir et dont on peut voir aujourd'hui non-seulement l'inutilité, mais même le danger.

Les hypothèses classiques reposaient toutes sur une base étroite et des plus fausses. Toutes ont été imaginées pour essayer de représenter la composition rationnelle des corps complexes; non-seulement parce qu'il est utile d'avoir la notion exacte de cette composition, mais aussi parce que cette composition supposée bien connue, tout le monde espérait en déduire la prévision des actions chimiques ou au moins des transformations possibles dans tous les cas du corps étudié, à ce point de vue.

Parvenait-on à bien connaître la composition rationnelle? Je ne répondrai pas moi-même : je vous rappellerai seulement la

(1) A Lyon.

réponse faite par Wurtz il y a déjà longtemps. (Traité de chimie, II, 247).

« L'étude de l'aldéhyde a conduit les chimistes à exprimer la composition de ce corps pour DIVERSES *formules rationnelles*, chacune de ces formules répond à un certain nombre de réactions ; aucune d'elles ne les exprime toutes, circonstance digne d'intérêt et qui met en lumière le CARACTÈRE HYPOTHÉTIQUE de telles formules : celles-ci ne reflètent, en quelque sorte que les réactions sur lesquelles elles sont fondées et, tout en indiquant certaines métamorphoses, certaines directions suivant lesquelles les molécules peuvent se scinder, *elles ne sauraient représenter le véritable groupement moléculaire.* »

Puis celle d'Hoffemann.

« L'action INATTENDUE du bibromure d'éthylène sur les monamines tertiaires fournit une nouvelle preuve que nos formules rationnelles ne sont, après tout, que l'expression de réactions spéciales. — L'arrangement absolu des molécules nous est entièrement inconnu ; nous ignorons même s'il sera jamais accessible à l'expérience. » (Ann. de chim. et de phys. [3] LIV, 262).

Il est superflu d'ajouter un seul mot, relativement à l'inutilité des recherches classiques pour nous donner la formule rationnelle d'un corps quelconque.

En second lieu, même en supposant connue la formule rationnelle, l'arrangement absolu des molécules, est-il juste de dire et de croire que les actions chimiques *futures* pourront être déduites de cette formule. Non, certes ; parce que toute action ayant lieu sous l'influence de la résultante des forces physiques mises en jeu, et de la force chimique unique d'où vient le *poids invariable* des équivalents, cette résultante ne sera pas la même quand une de ces forces varie — quand la chaleur, par exemple sera faible, au-dessous de 100° si vous voulez, et quand elle sera forte, c.-à-d. quand on élèvera la température au rouge ou même au blanc, toutes choses égales d'ailleurs, — on peut être certain que des actions très diverses auront lieu dans ces divers cas, même en supposant une formule rationnelle solidement établie.

La chimie, par cette double erreur, tournait dans un cercle vicieux.

D'une part on s'acharnait à trouver la composition rationnelle dans l'étude d'un plus ou moins grand nombre d'actions, comme si cette composition pouvait exister dans toutes les circonstances et, d'autre part, on voulait s'appuyer sur cette composition, soi-disant invariable, pour calculer toutes les transformations de la *molécule* dans d'autres actions où des forces très différentes étaient mises en jeu.

C'était une idée doublement fausse : et, chose encore plus funeste, on ne reculait devant aucune hypothèse pour atteindre un but fatalement chimérique. On a voulu tirer de la mesure des densités des vapeurs un moyen d'affirmer la véritable structure moléculaire des corps. Je ne puis, et je ne désire pas, vous entretenir longuement de cette hypothèse à laquelle depuis Gay Lussac, Ampère et Avogadro les chimistes ont appliqué tant d'efforts : vous les connaissez aussi bien que moi. Je me borne à vous faire observer combien ces efforts étaient inutiles et à quelle stérilité misérable ils étaient condamnés.

La raison en est simple : tout l'échafaudage des idées classiques reposait sur la base chimérique et absolument irrationnelle de l'étude partielle des actions chimiques. Au lieu de consacrer les efforts nécessaires à une investigation complète de tous les produits de ces actions on s'écartait de plus en plus, chaque jour, de la seule voie salutaire, et nous pouvons le dire, obligatoire. D'un nombre immense d'actions étudiées par cette méthode, quelle règle générale pouvait-on espérer établir ? Quelle principe solide pouvait-on déduire, pour l'évaluation exacte d'une ACTION CHIMIQUE ENTIÈRE, d'expériences limitées à un ou deux faits, plus ou moins bien constatés, dans des actions où souvent le nombre des produits dépasse vingt, ou même trente ? — On ne pouvait que construire cette énorme Tour de Babel où la confusion est plus grande même que dans la Tour antique, car il n'y existe pas un seul ouvrier qui s'entende toujours avec lui-même.

La Théorie générale n'expose plus les chimistes au malheur de

ces systèmes profondément condamnables comme absolument contraires à toute vérité, logique ou expérimentale.

Ce qui la caractérise c'est à la fois son but : expliquer les actions chimiques entières ; et sa méthode nouvelle et on ne peut plus simple, pour atteindre ce grand but, — vous savez à quel point elle remplit ce programme. Elle nous fait connaître la vérité absolue, *sans aucune hypothèse.*

Nous avons reconnu tout à l'heure l'utilité des formules rationnelles, tout en restreignant leur valeur aux conditions de l'expérience qu'elles peuvent représenter. Lorsque nous rencontrons trois corps dont la formule brute est $C^6H^6O^4$ nous avons certainement grand intérêt à distinguer

$C^4H^4O^4$.	C^2H^2	Ether diédique du monène
$C^2H^2O^4$.	C^4H^4	Ether monédique du diène
$C^6H^6O^4$		Acide triédique

et quelques instants de réflexion suffiront pour vous prouver que la Théorie générale donne, et donne *seule,* des moyens certains de faire cette distinction.

En effet le chimiste qui traite ces trois corps par la potasse, et qui trouve avec le premier du diédate (acétate) de potasse et de l'alcool monénique $C^2H^2(HO)^2$.

Avec le second du monédate (formiate) de potasse et de l'alcool diénique $C^4H^4(HO)^2$.

Avec le troisième du triédate de potase uniquement peut-il se croire vraiment instruit de la formule rationnelle de ces corps ? — certes il possède des éléments importants pour arriver à cette formule ; mais il lui en manque un plus important encore, c'est la connaissance exacte de la manière d'agir de la potasse.

Cet élément est le plus important et de beaucoup parce que seul il permet de savoir ; d'abord si les deux éthers sont vraiment modifiés d'une manière identique, et si des éthers homologues, mais à équivalent élevé, se comporteront de la même manière ; *ce qui n'a pas lieu.*

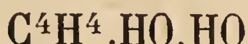
Aussi faut-il recourir à la Théorie générale pour savoir comment les actions des isomères, leur décomposition par la chaleur,

entr'autres sont réellement effectuées. De là, *et de là seulement*, on peut déduire une formule rationnelle, spéciale à une action déterminée, mais exacte.

Pour ne pas abuser de votre temps, je vous prie encore de vous reporter à un exemple détaillé de mon livre p. 451, § 377.

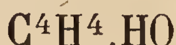
J'ai dit tout à l'heure : la Théorie générale est caractérisée par l'absence de toute hypothèse. En effet nous pouvons, avec elle, établir des formules rationnelles fondées sur l'observation la plus rigoureuse des faits et sans vouloir interpréter ces faits par des hypothèses extra scientifiques et la plupart contraires au plus simple bon sens.

Lorsque nous étudions un alcool, par exemple, l'alcool ordinaire, si vous voulez, des faits nombreux et très précis donnent la formule



$$C^4H^4.HO.HO$$

dans laquelle nous avons deux corps faciles à séparer, et à caractériser de la manière la plus positive. — Transformons-nous cet alcool en éther



$$C^4H^4.HO$$

nous pouvons admettre cette formule, certainement exacte, et, quelles que soient les actions dont nous voulions faire l'étude, nous ne serons *jamais* embarrassés de la moindre hypothèse pour les soumettre au calcul indiqué par la Théorie et en *prédire* les résultats vrais.

Nous n'avons aucunement à torturer cette formule, soit pour la transformer en $C^8H^8(HO)^2$, qui mène l'éther parmi les composés du tétrène (butylène), évidemment contre toute nécessité — soit pour l'écrire $C^4H^5.O$ et nommer l'éther *oxyde d'éthyle ;* pour remplacer ensuite cette hypothèse par une seconde, $C^8H^{10}.O^2$ sans le moindre avantage réel.

Dans l'étude des alcools à équivalent élevé, l'expérience montre pour un même alcool des isoméries distinctes, on a désigné les isomères par les noms alcool *normal*, *iso*alcool, *pseudo*alcool et forcés bientôt d'essayer de définir nettement ces corps, les chi-

mistes n'ont pas reculé devant les idées les moins précises, les moins scientifiques ; je les rappelle brièvement.

1° Représenter la structure d'une molécule par une chaîne étalée sur un plan : alors qu'une molécule doit essentiellement offrir une symétrie géométrique parfaite autour d'un centre, c'est-à-dire une forme polyédrine régulière ou, au moins déterminée.

2° Attribuer aux corps simples sous le nom d'*atomicités* la faculté de s'unir à un nombre fixe d'atomes. Le carbone par exemple est dit *tétratomique* parce qu'il *paraît* s'unir dans beaucoup de cas avec quatre atômes d'autres corps *monatomiques*, etc. etc. Cette hypothèse est déjà très fâcheuse en elle-même parce qu'elle ne repose pas sur une base solide ; mais elle conduit à une conséquence dont le seul nom possible est ABSURDITÉ. Le carbone se présénte, dans certains composés, uni avec 3 atomes de corps monatomiques seulement. Comment expliquer la structure de ces composés ? La quatrième atomicité reste inemployée? c'est impossible. — Eh bien ! les partisans de ces hypothèses n'ont pas balancé, l'impossibilité les a conduits aux hardiesses inacceptables : ils ont osé dire : la quatrième atomicité est satisfaite par le carbone lui-même !

L'idée d'atomicité (identique, au fond, avec *affinité*) doit être comprise action d'un corps avec un corps *étranger*. — L'action que le corps peut produire avec lui-même, pour produire les condensations ou dédensations isomériques, ne pouvant pas être envisagée comme du même ordre.

Supposer les atomicités proprement dites satisfaites partiellement par des corps étrangers et pour le reste par le corps lui-même, est donc une incontestable absurdité.

3° Admettre des TYPES, et en petit nombre, pour grouper tous les corps. On est conduit ainsi dans un véritable labyrinthe, où la voie, tracée par une hypothèse, ne tarde pas à rencontrer un obstacle et est forcée de se contourner pour suivre des hypothèses nouvelles, sans issue bien assurée.

4° Supposer l'existence d'un certain nombre de corps, les uns connus HO^2, les autres inconnus $(CO)^2$, C^2HO^2, etc. — sans

autre base que la valeur 4 volumes pour la molécule de ces corps. Les alcools seraient « *primaires*, *secondaires*, *tertiaires*, etc. suivant que le groupe oxhydryle qu'ils renferment » (?!!) « se rattache à un atôme de carbone saturé d'autre part, partiellement par 2 ou 3 atômes de carbone.

Ou encore suivant qu'ils renferment l'un des groupes



$$(C^2H^2.O^2H)' \; (C^2HO^2H)'' \text{ ou } (C^2.O^2H)'''$$

dont les atomicités libres sont saturées par 1, 2 ou 3 groupes hydrocarbonés. »

Je croirais vous faire injure, Mesdames, Messieurs, en insistant, seulement quelques minutes, soit sur la haute fantaisie de ces considérations, soit sur leur inutilité absolue, pour nous qui pouvons trouver une explication directe, naturelle, des différences isomériques des alcools sans aucune de ces hypothèses contraires aux déductions logiques des expériences.

L'un des plus grands services rendus par la Théorie générale c'est de débarrasser l'étude des actions chimiques de considérations si vaines et si hasardées.

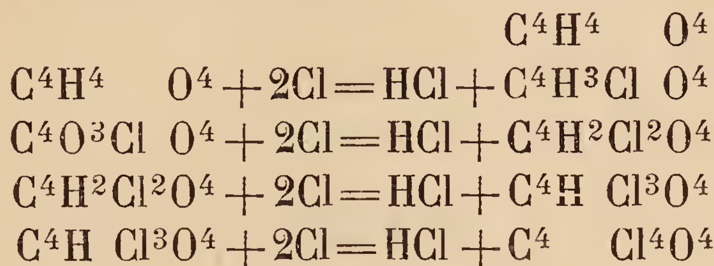
La Théorie générale n'a pas même à songer aux considérations de cette nature : elle explique les actions chimiques, non pour un de leurs produits, mais pour tous ; et, sans repousser des analogies, qu'elle fait voir elle-même, beaucoup mieux que les idées classiques, et seule avec certitude, elle ne s'occupe de ces analogies que dans leur conformité rigoureuse avec les faits et sans vouloir astreindre les composés les plus disparates à l'inclusion dans un type, malgré d'évidentes discordances et l'inutilité absolue d'un tel classement.

Une loi de la chimie signalée par Gay Lussac et confirmée par Laurent, Gerhardt, Dumas et une foule de chimistes, reste encore aujourd'hui, malgré tant de travaux, l'expression vague et incertaine de faits nombreux ? aucune règle générale n'a pu être donnée de ces *remplacements*, (nommés à tort *substitutions*, parce qu'un nom nouveau ne peut être utilement imposé à des actions tout à fait ordinaires) et vous savez combien la chimie classique est impuissante à dire 1° comment s'opère le mécanisme des

remplacements chimiques 2° pourquoi le remplacemement de H par Cl, ou AzO^4 etc. est tantôt complet, tantôt partiel et dans certains cas suivi d'une *addition*.

La Théorie générale explique de la manière la plus simple et la plus sûre les remplacements, leur nombre et la diversité des produits qui se forment en même temps que le composé dans lequel, seul, on les considère.

Ainsi pour la série trop célèbre



$$C^4H^4\ O^4$$
$$C^4H^4\ O^4 + 2Cl = HCl + C^4H^3Cl\ O^4$$
$$C^4O^3Cl\ O^4 + 2Cl = HCl + C^4H^2Cl^2O^4$$
$$C^4H^2Cl^2O^4 + 2Cl = HCl + C^4H\ Cl^3O^4$$
$$C^4H\ Cl^3O^4 + 2Cl = HCl + C^4\ Cl^4O^4$$

La Théorie générale montre de la manière la plus précise

1° Que les remplacements de l'hydrogène par le chlore ne se produisent JAMAIS simplement comme l'expriment les cinq formules.

2° Que le produit de chaque remplacement est accompagné d'autres produits plus ou moins nombreux dont elle fournit l'indication complète avec la mesure de leur proportion.

3° Que toute action entraîne un écroulement du soi-disant produit de remplacement ce qui implique la destruction du Type non indiquée par les formules.

4° Que l'écroulement est si complet, surtout dans le dernier cas, qu'il est impossible de trouver, alors, même une parcelle d'un corps admissible dans le même type, $C^4Cl^4O^4 = 4CClO$ ne pouvant d'aucune manière être assimilé au corps primitif $C^4H^4O^4$.

Il en est évidemment des remplacements par Br, I, AzO^2, AzO^4 etc. comme de ceux par Cl.

Toutes les études de ces mouvements chimiques sont complexes Au lieu du remplacement d'une pierre H par une autre pierre Cl dans un édifice très solide $C^4H^4O^4$, il y a toujours destruction de l'édifice, contrairement à l'hypothèse des Types ; et c'est toujours, uniquement, un débris dont la composition *se refait* semblable à celle du corps primitif. Le poids des autres débris,

aussi essentiels de l'action vraie, représente deux, trois fois ou même plus le poids du débris auquel, seul on accordait de l'attention à cause du remplacement.

La Théorie générale, ne laisse aucune obscurité sur tous ces points ; elle les explique, comme toutes les autres actions chimiques, par les deux mêmes Lois, parce qu'ils sont absolument semblables et sans aucun caractère vraiment distinctif.

9e LEÇON

SOMMAIRE. Actions diverses. 1° Soude et Chlore, — Oxyde et Chlorure de Sodium,

Mesdames, Messieurs,

Nous pourrions déjà nous en tenir à l'exposé de la Théorie générale même très succinct que j'ai eu l'honneur de mettre sous vos yeux. Vous pourriez, certainement, de vous-mêmes, après une étude où vous ne rencontreriez pas d'obstacles très spéciaux, reconnaître avec quelle simplicité la Théorie générale résout des questions générales dont nous n'avons pas encore parlé.

Parmi ces questions générales se présente celle des *actions* dites *inverses*. Vous savez en quoi consistent ces actions :

Si par exemple, nous chauffons au rouge modéré de la soude caustique $NaO(HO)^{1.148148}$ soit $(HO)^{1.15}$ et si dans le tube en porcelaine contenant la nacelle en platine nous faisons passer un courant de chlore — d'abord un peu lent, nous verrons se dégager de l'oxygène pur et de l'eau, puis une petite quantité de chlore passera dans ce mélange. Si l'on arrête le courant et si après refroidissement on examine le contenu de la nacelle, on trouve la soude convertie en chlorure (*seulement en partie*).

On en avait conclu autrefois que le chlore avait plus d'affinité que l'oxygène pour le calcium. — Mais on ne tarda pas à éprouver un grand embarras ; lorsque dans un appareil tout semblable et dans le même feu, on emploie dans la seconde nacelle, du chlorure de sodium et on fait passer un courant d'oxygène, on observe un dégagement de chlore et la conversion du chlorure en oxyde de sodium. Cette fois l'affinité de l'oxygène pour le calcium doit être dite plus grande que celle du chlore.

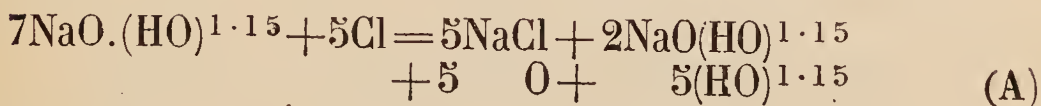
Personne n'avait pu donner une explication de cette différence : on n'avait même pas essayé l'explication tant l'impuissance de la chimie classique, ou si vous voulez de la chimie d'affinité, se montre éclatante en pareil cas.

Pour la Théorie générale cette explication est toute naturelle et simple comme vous allez le voir.

La soude chauffée au rouge est $NaO.(HO)^{1.148148}$ soit $(HO)^{1.15}$ son équivalent $= 10.35 + 31 = 41.35$ sa densité 2.13 son volume 19.4. Le chlore gazeux ne peut agir à cet état, la répulsion de ses atômes est remplacée par une attraction due à la soude mais qui le fait passer nécessairement même à la chaleur rouge à l'état liquide, identique à celui qu'il prend sous l'influence physique de la pression (sauf une dilatation correspondant à la température de l'expérience — et que je vous demande, pour un instant, de négliger puisque nous ne pouvons pas la calculer exactement et parce qu'elle est en partie compensée par la dilatation de la soude).

Admettons donc, *comme à peu près* : V du $Cl = \frac{1.33}{5.35} = 26.7$

$\boxed{C}$ $$n = \frac{26.7}{19.4} = 1.38 \text{ soit } \frac{14}{10} = \frac{5}{7}$$



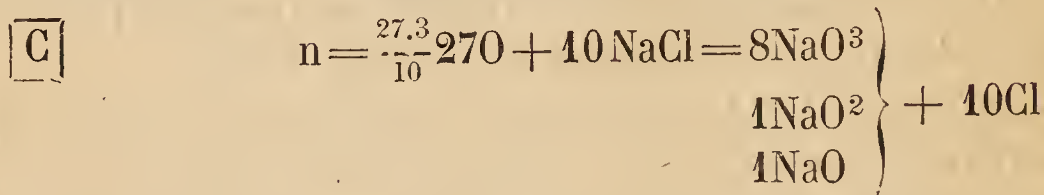
$$7NaO.(HO)^{1.15} + 5Cl = 5NaCl + 2NaO(HO)^{1.15} + 5\ O + 5(HO)^{1.15} \qquad (A)$$

Veuillez avec cette explication, *très approchée*, *même en nombres*, remarquer un fait capital et éminemment caractéristique de la Théorie. La soude n'est pas entièrement décomposée même lorsqu'un peu de chlore se dégage au bout du tube, et semble annoncer un excès de ce gaz, — et permettez-moi de vous

prier d'étudier à ce point de vue la formation du chlorure de chaux (mon Traité de la Théorie, p. 63.)

Considérons maintenant l'action de l'oxygène pur et du chlorure de sodium. On a : $NaCl = 58^{.3}$ $D = 2{,}14$ $V = 27^{.5}$
$O = 8$ $D = 0{,}8$ $V' = 10$

L'action est donc, (très approximativement aussi) :



$$\boxed{C} \qquad n = \frac{27.3}{10} 270 + 10\,NaCl = \left.\begin{matrix} 8NaO^3 \\ 1NaO^2 \\ 1NaO \end{matrix}\right\} + 10Cl$$

Le chlorure est entièrement décomposé, même dans un courant lent d'oxygène et dès qu'il passe un peu de ce gaz avec le chlore il n'en reste plus dans la nacelle.

Est-ce là une action inverse ? c'est une action absolument différente et je n'ai pas besoin d'insister.

Vous trouverez, si vous voulez bien, dans mon Livre :

1° Action de CaO et Cl	Action de CaCl et O	p. 203
2° Action de KO. H O et Fe	Action de FeO et K	p. 200
3° Action de SO^3.BaO et CO^2NaO. —	Action de SO^3.NaO et BaO.CO^2	p. 201

Ces trois exemples suffisent largement avec celui qui précède à bien faire voir 1° que les actions inverses n'existent réellement pas — ce qui devait être, *à priori*, 2° que les actions dites inverses s'expliquent nettement par notre Théorie comme toutes les autres.

Il se présente un autre genre d'actions dont je crois devoir vous entretenir brièvement. Ce sont les actions dites *catalytiques* ou *de présence*, parce qu'elles sont déterminées entre deux corps par un troisième corps dont l'influence s'exerce parfois très vivement sans aucune modification chimique de ce troisième corps.

Vous connaissez tous l'une des plus frappantes expériences de ce genre : Dans une éprouvette pleine de mélange détonnant, H + O, tenue verticalement, l'orifice en bas, si l'on introduit une très petite mèche d'amianthe saupoudrée de quelques atômes de *platine noir* presque invisibles, le noir devient presque à l'instant rouge de chaleur et produit l'explosion du mélange.

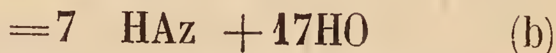
Le noir de platine, en pareil cas, ne semble éprouver aucune modification chimique, on admet qu'il reste platine pur comme avant. Son action se comprend en l'attribuant à son extrême porosité. Il condense les deux gaz avec rapidité, devient rouge par la chaleur de cette condensation et met le feu au mélange.

Voilà donc une action toute naturelle et pour laquelle on ne devrait pas conserver le nom action de présence qui rappelle trop les vérités de M. de la Palisse, ni même action catalytique mots qui entrainent l'idée d'une force très spéciale sans définition précise. C'est une des actions capillaires connues, tout simplement.

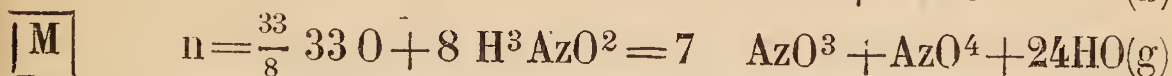
La formation des azotates dans les matériaux salpètrés est due à une cause toute semblable, je le crois (sans avoir pu, jusqu'à présent, vérifier mes données théoriques). Les plâtres et les craies, offrent ces dernières surtout, des variétés destructure et de composition presque innombrables. Avec certaines structures une capillarité très puissante amène la condensation de l'oxygène de l'air et de l'azote ou de l'ammoniaque, surtout dans l'eau, l'humidité, de ces matériaux. Il se produit alors :



$$\boxed{M} \quad n = \frac{17}{8} \quad 17\,O + 8H^3Az = 8H^3AzO^2 + O \qquad (a)$$



$$= 7\ HAz + 17HO \qquad (b)$$



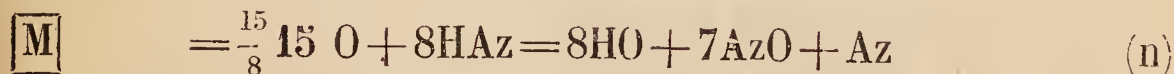
$$\boxed{M} \quad n = \frac{33}{8} \quad 33\,O + 8\,H^3AzO^2 = 7\ AzO^3 + AzO^4 + 24HO \qquad (g)$$



$$\boxed{M} \quad n = \frac{38}{8} \quad 38\,O + 8\,AzO^3 = 8\ AzO^5 + 22\,O \qquad (i)$$

En trois phases très naturelles l'H^3Az peut être converti en acide azotique 1re H^3AzO^2 — 2e AzO^3 et AzO^4 — 3e AzO^5 non-seulement de AzO^3 mais de AzO^4 par l'eau et l'excès d'oxygène.

Même en admettant l'équation (b) qui est moins probable on aurait



$$\boxed{M} \quad = \frac{15}{8} \quad 15\,O + 8HAz = 8HO + 7AzO + Az \qquad (n)$$

etc. Je ne crois pas que vous désiriez le moindre commentaire.

Mais divers chimistes ont cru observer d'autres faits plus ou moins nettement rattachés à ceux dont nous venons de parler. Dubrunfaut paraît avoir soutenu le premier que l'oxygène réellement sec ne brulait pas le carbone. Dumas a répété l'une des

combustions du carbone et malgré de grandes précautions a trouvé le carbone toujours combustible au même degré. Depuis en Angleterre, Dixon a cru trouver l'oxyde de carbone sec incapable de former avec l'oxygène sec un mélange explosif, l'introduction d'une trace d'humidité rendrait le mélange immédiatement capable de détonner. Si ces expériences sont confirmées, elles s'expliqueraient comme la nitrification par une condensation de l'oxygène dans *l'eau* provenant de la vapeur.

Une dernière considération générale mérite de vous être soumise, c'est celle des *fonctions chimiques*.

Je ne vous retiendrai pas longtemps sur cette question dont vous pouvez, même *a priori*, maintenant, concevoir l'inanité bien évidente mais nous ferons une chose très utile en mesurant la profondeur de l'abîme où entrainent de pareilles hypothèses.

Prenons par exemple une acétone, l'acétone ordinaire $C^6H^6O^2$ ce composé (dont je ne discute pas la formule) a plusieurs propriétés assez tranchées auxquelles on a donné le nom de fonctions pour exprimer que ces propriétés se retrouveront dans tous les corps de formule analogue $C^{2n}H^{2n}O^2$ qui convient aussi aux aldehydes.

En d'autres termes si nous prenons le corps $C^{60}H^{60}O^2$ nous devons nous attendre à le trouver doué des mêmes propriétés,

Or, je vous le demande, n'est-ce pas aller contre une logique pressante, de méconnaître le changement de propriétés rendu *nécessaire* par la disproportion du carbone et de l'hydrogène rapportés à l'oxygène dans le second cas.

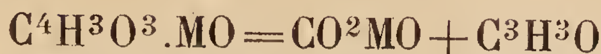
Ce que la logique fait comprendre, la Théorie générale en donne l'affirmation précise et nous permet de mesurer les différences vraiment énormes des actions des deux acétones avec un même corps. Ainsi avec l'acide sulfurique.

$C^6H^6O^2 = 58$ donnera l'action normale pour 58 ou $(SO^3HO)^{1.18}$
$C^{60}H^{60}O^2 = 436$ 436 (id.) $^{8.92}$

ce que toutes les expériences confirment.

Sans vous en offrir ici les preuves, faute de temps, permettez-moi d'examiner avec vous une méthode proposée comme générale pour obtenir ces corps, et qui se rattache à leurs « *fonctions.* »

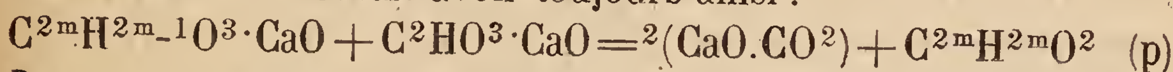
La calcination d'un diédate (acétate) est censée donner, quelle que soit la base :



$$C^4H^3O^3.MO = CO^2MO + C^3H^3O$$

Mais vous le savez sans doute, s'il existe une équation incomplète et dépourvue de toute généralité c'est celle-là (1).

Piria n'avait pas examiné longtemps ce sujet sans reconnaître ce manque de généralité ; ce qui l'a conduit à une méthode qui vous est bien connue et dont même aujourd'hui, les chimistes admettent la sûreté. — Cette méthode consiste à chauffer le sel calcaire $C^{2m}H^{2m-1}O^3 \cdot CaO$ avec du monédate (formiate) calcaire $C^2HO^3 \cdot CaO$ on devrait avoir toujours ainsi :



$$C^{2m}H^{2m-1}O^3 \cdot CaO + C^2HO^3 \cdot CaO = {}^2(CaO.CO^2) + C^{2m}H^{2m}O^2 \quad (p)$$

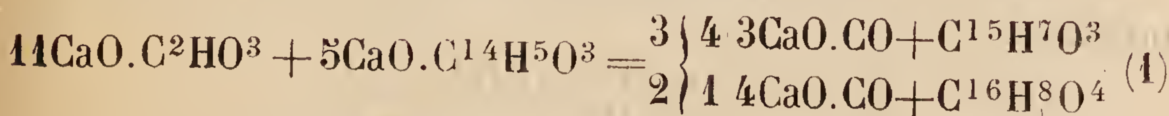
Pour nous, il est certain de suite que la méthode est des moins sûres parce que le premier sel agira non pas avec 1, mais avec plusieurs équivalents de monédate, suivant la grandeur croissante de *m*.

L'application de la formule Piria, tentée dans ces dernières années, a donné, avec l'heptHédate (benzoate) calcaire, des produits nombreux parmi lesquels n'existait aucune trace du composé $C^{2m}H^{2m}O^2$.

L'auteur a pris : $C^{14}H^5O^3.CaO = 141$ gr.
et $C^2\ H\ O^3.CaO = 65$

il a introduit ce mélange dans une cornue pour chauffer jusqu'au rouge, et au lieu de 106 gr. de l'aldehyde $C^{14}H^6O^2$ qu'il croyait préparer *uniquement* et à coup sûr, il a obtenu plusieurs produits, distillant à des températures comprises entre des limites très étendues — par conséquent un mélange très complexe, mais ne contenant pas, je le répète, la moindre trace du produit cherché.

M $\qquad \frac{141}{65} = 2.17$ soit $\frac{10}{22} = \frac{11}{5}$

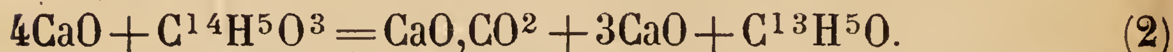


$$11CaO.C^2HO^3 + 5CaO.C^{14}H^5O^3 = \begin{matrix}3\\2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}4\ 3CaO.CO + C^{15}H^7O^3\\1\ 4CaO.CO + C^{16}H^8O^4\end{matrix}\right. \quad (1)$$

(1) Je compte publier prochainement des expériences qui le prouvent surabondamment.

Les deux sels primitifs ayant été employés, c.-à-d. *mis dans la cornue à équivalents égaux*, il reste 6 $CaO.C^{14}H^5O^3$ qui ont dû donner immédiatement par leur propre décomposition

$\boxed{M}$ $n = \frac{113}{28} = 4.04$ soit 4.00



$$4CaO + C^{14}H^5O^3 = CaO,CO^2 + 3CaO + C^{13}H^5O. \qquad (2)$$

il reste $3C^{14}H^5O^3$ qui échappent au moins en grande partie et se dégagent avec les autres vapeurs. On a pour les 6

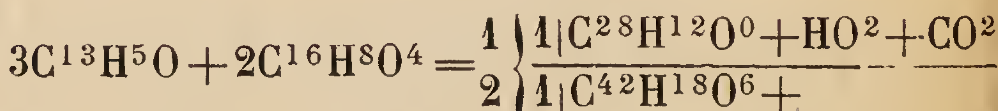
$$= \tfrac{3}{2}CaO.CO^2 + \tfrac{9}{2}CaO + \tfrac{3}{2}C^{13}H^5O + \tfrac{9}{2}C^{14}H^5O^3 \qquad (2) \times \tfrac{3}{2}$$

ce n'est certainement pas tout, car il y a des actions partielles, au moins entre les corps $C^{15}H^7O^3$, $C^{16}H^8O^4$; mais, en les négligeant parce qu'elles se produisent d'autant moins que la température est mieux réglée, nous voyons que la caléfaction de nos deux sels primitifs donne un mélange complexe de produits inégalement volatifs, tous de nature différente et ne contenant pas encore le produit cherché $C^{14}H^6O^2$.

Dans le cas d'un chauffage très rapide on peut n'avoir aucune trace de ce produit : mais, dans le cas contraire, on peut en obtenir une quantité plus ou moins grande, par l'action de ces divers produits entre eux

Ainsi $C^{16}H^8O^4 = 136$ en agissant avec $C^{13}H^5O = 91$ donne :

$\boxed{M}$ $n = \frac{136}{91} = 1{,}50 = \frac{3}{2}$

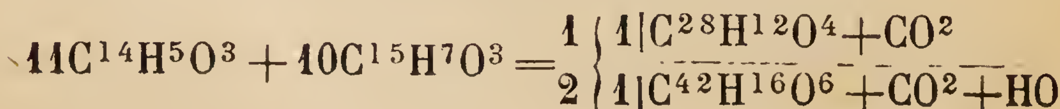


$$3C^{13}H^5O + 2C^{16}H^8O^4 = \frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l} 1|C^{28}H^{12}O^0 + HO^2 + CO^2 \\ 1|C^{42}H^{18}O^6 + \end{array}\right.$$

c.-à-d. 2 isomères $C^{28}H^{12}O^4$ et $C^{42}H^{18}O^6$ qui peuvent subsister dans une opération réglée, ou faite à une température relativement basse ; mais dont le dernier est capable de se dédoubler *en partie* dans les points de la cornue fortement chauffés en donnant $C^{14}H^6O^2 + C^{28}H^{12}O^4$

$C^{15}H^7O^3$ et $C^{14}H^5O^3$ peuvent donner encore de ce dernier produit

$\boxed{M}$ $n = \frac{121}{113} = 1.07$ soit $\frac{11}{10}$



$$11C^{14}H^5O^3 + 10C^{15}H^7O^3 = \frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l} 1|C^{28}H^{12}O^4 + CO^2 \\ 1|C^{42}H^{16}O^6 + CO^2 + HO \end{array}\right.$$

on a donc encore le même isomère et un nouveau corps, assez peu différent, $C^{42}H^{16}O^{6}$, plus ou moins stable.

C'est donc au milieu d'un mélange très complexe que peut se produire ACCIDENTELLEMENT, une petite quantité de $C^{14}H^{6}O^{2}$ — (les corps dont nous n'avons pas parlé n'en donneraient pas).

L'équation (p) reste donc très fautive, presque chimérique, puisqu'elle indique comme unique produit un composé qui peut même ne pas se former et qui, dans tous les cas, loin d'être un produit direct, se forme en petite quantité par la destruction d'autres corps dont l'équation ne parle pas.

La chimie dite organique reste toute entière dans des ténèbres presque toujours aussi épaisses et vous pouvez juger s'il est nécessaire d'y porter la lumière avec le seul flambeau capable de nous diriger, la Théorie générale.

10e LEÇON

SOMMAIRE. — Thermochimie, Dissociation.

Mesdames, Messieurs,

La chimie qui laisse, jusqu'ici, dans l'abandon la seule arme dont elle pourrait se servir avec d'immenses avantages et avec laquelle ses progrès deviendraient rapides et sûrs, la chimie désabusée pourtant des illusions qui lui ont coûté tant de peines inutiles, et dont sa marche reste entravée sans espoir pour aussi longtemps qu'elle n'abandonnera pas ses vaines hypothèses bâtons vermoulus, chaque jour brisés sous le plus petit effort, — la chimie cherche de deux côtés un remède à ses maux dans deux études purement physiques, la *dissociation* et la *thermochimie*.

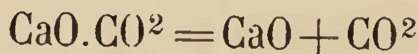
Des deux côtés elle se laisse entraîner aux illusions les plus fausses et elle continue de perdre un temps énorme, un temps précieux, qui pourrait être mille et mille fois mieux employé.

DISSOCIATION. La dissociation devrait être appelée *décomposition temporaire* ou chronolyse. Vous savez en quoi elle consiste ?

Lorsqu'un corps est soumis à l'action de la chaleur, dans un vase clos, mais pouvant permettre une extension des produits gazeux de sa décomposition temporaire, ces produits gazeux présentent à un certain degré de température une tension constante. dont la cause est l'affaiblissement par la chaleur de la *résultante* qui tient leurs constituants unis. Le carbonate de chaux, par exemple, loin de subir une décomposition brusque et totale à une température déterminée, commence par une décomposition partielle aux températures un peu moins hautes. Une certaine quantité d'acide carbonique abandonne la chaux pour obéir à la chaleur devenue dominante dans une lutte entre sa tension gazeuse, que cette chaleur exalte, et la résultante *variable*, des autres forces qui le retiennent uni à la chaux.

La tension croît avec l'élévation de la température et elle est facile à mesurer par une colonne de mercure, — son accroissement n'est pas proportionnel au degré de chaleur. Elle augmente rapidement à de certains degrés pour diminuer ensuite même à un degré plus élevé.

Ces variations correspondent aux phases indiquées par notre Théorie. La décomposition du carbonate calcaire ne doit pas se produire, d'après nous, d'une manière brusque et totale — dans un chauffage lent et conduit en augmentation régulière, parce que le carbonate loin de donner



$$CaO.CO^2 = CaO + CO^2$$

doit produire ces composés intermédiaires dont nous avons donné les formules générales. Avec $CaO = 28$ et $CO^2 = 22$ nous devons avoir :

non pas le composé normal $(CaO)^{22}(CO^2)^{28}$

mais le primaire de 2e Ordre $(CaO)^{22}(CO^2)^{28 \times \frac{3}{5}}$ ou $(CO^2)^{16.8}$

puis le secondaire de 1e Ordre $(CaO)^{22}(CO^2)^{\frac{28}{3}}$ ou $(CO^2)^{9.33}$ etc.

Les tensions croissantes doivent présenter des saillies de leurs

courbes aux températures qui correspondent à la formation de ces composés, uue première pour la formation de $(CaO)^{22}(CO^2)^{16\cdot8}$ avec perte de $(CO^2)^{11\cdot2}$ une seule pour $(CaO)^{22}(CO^2)^{9\cdot33}$ avec perte de $(CO^2)^{18\cdot67}$ etc. etc.

L'expérience confirme ces indications.

Elle les confirme de deux manières :

1° Par la mesure des tensions dans les appareils spéciaux :

2° Par l'étude de l'action de CaO et CO^2 sous l'influence de la chaleur, cette étude faite il y a peu d'années par Raoult (Comptes-Rendus XCII, 189) a donné les résultats suivants :

Les fragments de chaux pure (obtenue par calcination du marbre dans un creuset en platine), ont été logés dans un ballon de verre fermé par un bouchon à 2 trous pour amener un courant d'acide CO^2 sec. Le ballon chauffé au gaz jusqu'à ramollissement du verre, on éteint le feu et au même moment on fait arriver CO^2 En peu d'instants la chaux devient incandescente même en plein jour, 56 gr. de CaO absorbent de 22 à 23 gr. ce qui correspond à $(CaO)^2CO^2$ ou carbonate bibasique, mais cette première expérience ainsi faite ne peut correspondre à un état déterminé. L'auteur lui même donne pour l'action facile, en 12 heures $(CaO)^4(CO^2)^3$. Et vous pouvez voir que $(CaO)^{22}(CO^2)^{16\cdot8}$ reviennent à $(CaO)^4(CO^2)^{3\cdot05}$.

Vous voyez aussi que $(CaO)^{22}(CO^2)^{9\cdot33}$ sont assez peu éloignées de l'état bibasique pour que ce composé réellement formé *à l'incandescenee*, absorbe en se refroidissant les $(CO^2)^{1\cdot67}$ qui lui manquent pour passer à cet état.

Raoult a d'ailleurs obtenu ce composé avec une CaO plus calcinée. Il dit avoir eu par l'analyse « sensiblement $(CaO)^5(CO^2)^2$. or le composé de notre Théorie $(CaO)^{22}(CO^2)^{9\cdot33}$ revient à $(CaO)^5(CO^2)^{2\cdot12}$.

Les études de dissociation ou de *chronolyse* sont donc une conséquence toute naturelle, une sorte de corollaire de la Théorie générale : elles peuvent, où plutôt elles pourraient, si elles étaient plus simples, nous servir dans quelques cas à confirmer les analyses ordinaires. Elles n'ont pas la puissance qui leur a été attri-

buée, à beaucoup près. C'est une arme très secondaire car elle est absolument inutile dans les cas un peu complexes. Elle ne servirait à rien, par exemple, dans cette étude du procédé Piria pour la préparation des acétones que nous avons examiné dans la séance précédente, ni dans l'immense majorité des cas.

THERMOCHIMIE. — Il faut en dire autant de la Thermochimie. Cette « *ébauche* » à laquelle on a déjà consacré tant d'efforts, a pour base une idée très fausse. Elle attribue la chaleur dégagée (positivement ou négativement) dans une action chimique à la force chimique seule, à cette force qu'on nommait *affinité* et qui n'existe pas.

C'est là une première erreur capitale et qui lui ôte toute valeur. En effet pour prendre un exemple très simple, si dans la formation d'un oxyde, FeO je suppose, le mouvement moléculaire pouvait être dû à cette force chimique unique, et dégager ainsi 1200 calories par gramme de fer, on observait dans les expériences, des résultats très différents suivant l'état physique du composé amorphe ou cristallin. Cela saute aux yeux puisque le composé amorphe, pris à la température ordinaire, peut dégager assez de chaleur pour devenir incandescent en passant à l'état cristallisé.

On nous dit bien que le calcul est fait en admettant un *même état* final mais *jamais* ce même état n'est constaté ce qui, je le répète, ôte TOUTE valeur aux conclusions des Thermochimistes même les plus connus.

D'un autre côté la Thermochimie n'a pas su reconnaître, depuis plus de vingt-un ans, la nécessité, pourtant bien évidente, d'attribuer la chaleur dégagée dans une action chimique à *tous les produits* de cette action, au mouvement moléculaire réel, *complet*, dont notre Théorie permet de suivre tous les détails sans exception, et sans méconnaître le plus infime, en *poids*, car il n'y en a point d'infime au point de vue de la philosophie rigoureuse.

Les Thermochimistes s'amusent, à nous donner, *trop régulièrement*, des études sur une multitude d'actions chimiques, réduites, malgré les évidences les plus pressantes, à un détail, — jamais considérées dans leur entier — et cependant l'un d'entre

eux est bien celui qui a senti la nécessité d'approuver la partie la plus caractéristique de notre Théorie, en se servant même de mes propres termes, (sans me nommer, il est vrai), comme nous l'avons vu.

De là, forcément, ces différences constatées par Wurtz, « *plus que du simple au double* » même pour une action assez simple la combinaison du chloral avec l'eau. — (Comptes-Rendus LXXXV, 13).

Demandez à l'auteur dont je n'ai pas besoin de vous dire le nom, de vous dire UN MOT, un seul, avec la thermochimie dans laquelle il se noie, sur des actions telles que la caléfaction de l'heptHédate de chaux dont nous avons parlé. Qu'il nous dise pourquoi cette action et toutes celles du même genre donnent des produits nombreux — leur nombre augmente avec l'équivalent de l'acide, du sel calcaire — pourquoi ces produits peuvent ne pas contenir *trace* de celui que les équations classiques nous annoncent comme unique et toujours soumis à la formule de décomposition du produit dont l'équivalent est le plus faible, formule qu'on ose donner comme générale et qui n'est *jamais d'accord avec les faits*. Essayez Mesdames, Messieurs, et vous serez vite convaincus de l'impuissance des études fondées sur une base aussi chimérique. Voici ce que vous pouvez lire dans les conclusions d'un mémoire tout récent : Chemical News. 16 octobre 1885, p. 198)... des méthodes physiques les premières étudiées sont les méthodes thermiques. Le sujet est traité clairement : il serait vraiment difficile de trouver ailleurs une exposition plus satisfaisante au sujet de la méthode et des résultats de la Thermochimie, que nous avons fait tenir ici dans cinquante pages de supplément.

« Après avoir montré que la valeur thermique des actions chimiques même les plus simples est réellement la somme de diverses actions dont les unes ont une valeur positive et les autres une valeur négative et que dans la plupart des cas, si ce n'est dans tous, il est impossible d'assigner des valeurs à chacun des mouvements simples qui y sont compris, on en tire la conclusion

que jusqu'à ce que la « distinction » impliquée par les mots de molécule et d'atôme soit pratiquement reconnue dans la chimie thermique nous ne pouvons espérer de grands avantages en appliquant la masse des données, jusqu'à présent accumulées, aux questions d'actions chimiques et de réactions.

« L'ouvrage de Berthelot est saturé des conceptions de la Théorie moléculaire; mais, par on ne sait quelle perversion fatale, il refuse d'appliquer cette théorie aux phénomènes chimiques. Tout en reconnaissant l'existence de molécules et bâtissant des généralisations sur la fondation moléculaire, il refuse d'accepter la conception d'atôme ou, plutôt, il la confond désespérément avec celle d'équivalent. La molécule est pour lui une quantité de matière déterminable et déterminée, les parties des molécules sont uniquement des nombres.

« Cette critique peut paraître d'une dureté violente ; mais elle doit être tenue pour juste. En toute circonstance nous serons heureux d'entendre ce que les disciples de Berthelot pourront avoir à répondre. Nous recommandons cette partie du Livre à l'attention scrupuleuse de ceux qui ont « aveuglément chevillé leur foi » aux recherches de la Thermochimie. En même temps qu'on a appris quelque chose, et qu'on a beaucoup plus à apprendre, au sujet de la nature de l'action chimique, par une étude des phénomènes thermiques, on doit reconnaître que les résultats obtenus sont en grande partie extrêmement maigres. »

Vous le voyez, Mesdames, Messieurs, je ne cédais à aucun mauvais sentiment en vous parlant, comme je vous l'ai fait, de la Thermochimie actuelle ; je vous ai lu les quelques lignes qui précèdent parce que l'auteur affirme deux points vrais et inséparables :

Le premier c'est que « la valeur thermique des actions chimiques, même les plus simples, est la somme de diverses actions, etc. etc. »

Le second que « les résultats obtenus sont *extrêmement maigres.* »

C'est bien la vérité pure sur la Thermochimie et ce sera tou-

jours la vérité tant qu'elle ne se soumettra pas à l'unique méthode de l'étude complète des actions chimiques entières, la Théorie générale.

Nous sommes en pleine Tour de Babel, permettez-moi de le répéter. Voici ce qui vient d'être dit solennellement en Angleterre sur l'action chimique (1). « En d'autres termes, les forces nommées *affinité chimique* et *électricité* sont une seule et même force. » Prof. Armstrong Congrès d'Aberdeen, septembre 1885.

C'est toujours la même chose.

Dans l'impossibilité d'expliquer UNE action chimique, (par suite de l'ignorance absolument volontaire de la Théorie générale écrasée sous le poids des divagations de la Théorie atomique, des substitutions, des atomicités, de la dissociation, de la thermochimie, etc. voici l'un des meilleurs professeurs de l'Angleterre qui jette sa langue... à la plus vague, à la plus mal connue des forces naturelles et qui nous déclare l'identité de cette force, dont il ne sait rien de plus que tout le monde, avec l'affinité dont il est si facile de prouver la non existence.

Je vous signale ce discours dont je me garderais bien de vous offrir même une courte analyse. Sir Armstrong se compare au « fou » du poëte anglais et espère que « les anges » feront mieux que lui. Nous devons donc nous borner à attendre.

Je terminerai, Mesdames, Messieurs, par une observation pour laquelle je vous demande encore votre bienveillante attention.

La Théorie générale repose, vous l'avez vu, sur un élément tout à fait nouveau, l'influence du *poids* ou de la pesanteur dans les actions chimiques. Cette influence est caractérisée par les POIDS ÉGAUX des deux corps lorsque leur mélange précède l'action chimique.

Nous sommes donc amenés à envisager le poids des corps comme une des forces principalement actives dans les phénomènes chimiques.

Le poids jouait un rôle important dans nos études, car les

(1) On m'emprunte le mot, espérons qu'on m'empruntera, bientôt enfin, la Théorie de la chose.

équivalents chimiques sont des poids et je n'ai pas besoin d'insister sur leur utilité.

Mais ces poids sont inégaux et ils le sont parfois dans une proportion très grande. Le poids de l'équivalent d'hydrogène étant 1, nous avons l'iode 127 et le bismuth peut-être 210. — Ces poids présentent des relations dont l'essence est encore inconnue ; mais, quand même la Loi de Mendeléeff serait très solidement établie, les équivalents ne fléchiront pas moins, dans nos expériences sous la Loi, bien autrement importante, de l'action à poids égaux pour les mélanges.

Il est donc naturel de nous demander si les noms d'équivalents sont encore dignes d'être considérés, ou s'il devient nécessaire de les faire disparaître.

Vous savez le sens précis de ce mot, on voulait dire : 16 de Soufre (par exemple) et 8 d'oxygène sont équivalents, pour former des *composés du même ordre*, mais, par une négligence trop naturelle, on a désigné 108 d'argent sous le même nom d'équivalent, quoique ce poids d'argent ne puisse équivaloir à 8 d'oxygène ou 16 de soufre dans des composés semblables.

Nous avons, d'un autre côté, des poids distincts des équivalents : ce sont les poids atomiques ; ils sont surtout distincts par la base hypothétique dont on s'autorise pour établir les derniers. On les déduit de volumes égaux des gaz, ou vapeurs, dans lesquels on suppose toujours un même nombre d'atômes.

L'existence de ces deux séries de poids — *Equivalents* et Poids atomiques — est un embarras très pénible pour les études chimiques. Devant les poids égaux, leur différence est purement numérique, les résultats peuvent être exprimés en équivalents ou en poids atomiques, sans aucune raison de préférer les uns aux autres. Par conséquent il est nécessaire de ne plus employer ni les premiers ni les seconds.

Le nom *molécules* serait très préférable : il veut dire petite masse et convient parfaitement aux parcelles élémentaires des corps, mais ce mot serait confondu, trop longtemps encore, avec celui dont vous connaissez le sens et qui représente des parcelles élémentaires souvent très complexes.

Il faut un mot nouveau — équivalent est précis mais inexact — atôme est doublement inexact : il veut dire *insécable* ce qui n'est pas absolument vrai, même pour les corps dits simples : et il repose sur une hypothèse devenue sans utilité.

Ne pourrions-nous dire Pondère ? c'est un mot très court, il ne contredit ni la pensée de l'équivalence, ni celle de la valeur atomique, toutes deux faciles à sous entendre, et qu'il ne faut pas affirmer. Nous aurions

Tableau des pondères chimiques

H	1	K	=39
O	8	Na	=23
S	16	Ca	=20
	etc.		etc.

L'idée du poids serait bien nettement accusée, sans aucune hypothèse, ce qui est essentiel ; on prendrait rapidement l'habitude de ne plus parler d'équivalents ni d'atômes et la marche des études chimiques serait énormément simplifiée, ne fut-ce que par l'unité des formules qui en serait la première conséquence.

Les formules *rationnelles* même les plus compliquées seraient établies d'une manière rigoureuse, puisque les exposants ne se rattacheraient à aucune considération hypothétique. Les avantages de ces formules ne seraient en rien diminués ; les analogies *réelles* seraient aussi frappantes qu'on le peut désirer.

Nous aurions une facilité d'études, une conformité d'exposition de leurs résultats, désirables surtout dans les relations scientifiques, si laborieuses même après cette importante simplification.

Laissez-moi vous demander votre assistance active pour cette petite réforme, petite en fait, mais très importante au fond.

E. Maumené.

